

**CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES POLYNAPHTALÈNESULFONATES
ET DES POLYMÉLAMINESULFONATES**

par

Martin Chassé

**mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)**

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, mai 1996



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

Bibliothèque nationale
du Canada

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-612-15407-6

Canada

À mes parents, Régis et Ginette
pour leur soutien tout au long de ces années

SOMMAIRE

Le principal but de ce travail est de développer des approches et des protocoles pour la caractérisation physico-chimique et moléculaire de polyélectrolytes organiques utilisés comme fluidifiants (superplastifiants) dans les mortiers et bétons frais. Plus particulièrement, nous rapportons ici une caractérisation physico-chimique poussée des polynaphtalène sulfonates (PNS) et des polymélamines sulfonates (PMS). Les principaux aspects étudiés sont: la composition chimique et la structure des polymères, le dosage des groupements fonctionnels ainsi que la distribution des masses moléculaires.

L'étude démontre que les PNS et les PMS sont des mélanges polydisperses de polymères et que la PMS étudiée est plus polymérisée que le PNS. Il a été aussi prouvé que les polymères de masse moléculaire élevée sont moins sulfonés que ceux de faible masse. Également, certaines évidences tendent à prouver que les PNS, surtout ceux de haute masse moléculaire, portent des ramifications le long de leur chaîne.

Les relations entre les propriétés moléculaires des polymères superplastifiants et leurs propriétés fonctionnelles permettent d'entrevoir les caractéristiques optimales de ces produits.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Carmel Jolicoeur pour m'avoir donné l'occasion de travailler dans ses laboratoires. J'ai pu y apprendre beaucoup sur la chimie colloïdale, une branche de la chimie qui regroupe une foule d'applications industrielles et environnementales. Je le remercie aussi pour sa supervision et les conseils apportés durant mon projet.

Ma gratitude va également à monsieur Marc-André Simard pour son attention et son suivi constant de mes travaux. Ses suggestions ont été une source de motivation pour mener à bien ce mémoire.

Je veux aussi à remercier les personnes suivantes pour leur contribution aux résultats: au Département de chimie, monsieur Normand Pothier pour les spectres RMN, le Professeur Yué Zhao pour les essais de DSC et madame Régina Zamojska pour l'ATG; au Département de génie civil, monsieur Serge Bérubé pour les analyses de carbone et d'azote et madame Irène Kelsey-Lévesque pour les spectres DRX et finalement le Professeur Eisenberg du Département de chimie de l'Université McGill pour la diffusion de la lumière.

Le Conseil de la Recherche en Sciences Naturelles (CRSNG) et en Génie et le Fond pour les Chercheurs et l'Aide de la Recherche (FCAR) sont également remerciés pour leur soutien financier.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES	x
INTRODUCTION	1
 CHAPITRE 1 - LES POLYNAPHTALÈNE SULFONATES ET LES POLYMÉLAMINE SULFONATES	 4
1.1 Les polynaphtalène sulfonates.....	4
1.1.1 Synthèse.....	4
1.1.1.1 Sulfonation	5
1.1.1.2 Condensation et neutralisation	5
1.1.2 Caractérisation	7
1.2 Les polymélamine sulfonates	7
1.2.1 Synthèse.....	7
1.2.1.1 Addition du formaldéhyde sur la mélamine.....	8
1.2.1.2 Sulfonation	9
1.2.1.3 Condensation.....	9
1.2.1.4 Stabilisation	10
1.2.2 Caractérisation	10
 CHAPITRE 2 - CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES	 14
2.1 Fractionnement	14
2.1.1 Méthodes basées sur l'affinité	14

2.1.2 Ultrafiltration.....	15
2.2 Détermination de la masse molaire.....	16
2.2.1 Osmométrie à membrane	17
2.2.2 Diffusion de la lumière.....	19
2.3 Détermination de la structure chimique et de la fonctionnalité.....	21
2.3.1 Spectroscopie infra-rouge.....	21
2.3.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	22
2.3.3 Spectroscopie ultraviolet-visible	22
2.4 Dosage du groupement hydrophile	24
2.4.1 Titrage acide-base	24
2.4.2 Titrage colloïdal	24
2.5 Détermination de la structure cristalline	24
2.5.1 Diffraction des rayons X.....	25
2.5.2 Calorimétrie différentielle à balayage.....	25
 CHAPITRE 3 - MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	 27
3.1 Produits	27
3.1.1 Eau désionisée.....	27
3.1.2 Superplastifiants	27
3.2 Méthodes	27
3.2.1 Ultrafiltration préparative	27
3.2.2 Chromatographie liquide à haute performance	28
3.2.3 Analyses chimiques élémentaires et analyse de l'eau	29
3.2.4 Titrages acide-base.....	31
3.2.5 Titrages colloïdaux	31
3.2.6 Micro-ultrafiltration et ultrafiltration analytique	31
3.2.7 Osmométrie à membrane et diffusion de la lumière.....	33
3.2.8 Analyses spectroscopiques.....	33

3.2.9 Analyse thermique	34
CHAPITRE 4 - RÉSULTATS	35
4.1 Chromatographie liquide à haute performance	36
4.2 Micro-ultrafiltration et ultrafiltration analytique	41
4.3 Osmométrie à membrane et diffusion de la lumière	44
4.4 Analyse chimique élémentaire et pourcentage d'eau	46
4.5 Titrages acide-base	51
4.6 Titrages colloïdaux	55
4.7 Spectrophotométrie ultraviolet-visible	57
4.7.1 Effet du pH	57
4.7.2 Effet de la masse molaire	59
4.7.2.1 Fractions obtenues par ultrafiltration préparative	59
4.7.2.2 Fractions de la HPLC	63
4.8 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	64
4.9 Spectroscopie infrarouge	73
4.10 Diffraction des rayons X et calorimétrie différentielle à balayage	74
4.11 Analyse thermogravimétrique	76
CHAPITRE 5 - DISCUSSION	80
5.1 Sulfonation	80
5.2 Distribution des masses molaires	82
5.3 Structure	84
CONCLUSION	86
BIBLIOGRAPHIE	88

LISTE DES TABLEAUX

1.1 Déplacement chimique en RMN ^{13}C des éléments typiques d'une résine MF	11
3.1 Profil d'élution utilisé pour la chromatographie liquide à haute performance des PNS.....	29
3.2 Profil d'élution utilisé pour la HPLC des PMS	30
4.1 Masses de PNS et PMS obtenues par ultrafiltration préparative	35
4.2 Pourcentage passant des PNS pour la micro-ultrafiltration dans l'eau pure	42
4.3 Masse molaire moyenne en nombre des PNS et PMS.....	46
4.4 Masse molaire moyenne en poids des PNS.....	46
4.5 Analyse chimique élémentaire et pourcentage d'eau pour les PNS	47
4.6 Rapports molaires des éléments dans les PNS	48
4.7 pH mesurés pour les fractions de PNS après neutralisation	49
4.8 Analyse chimique élémentaire et pourcentage d'eau pour les PMS	50
4.9 Rapports molaires des éléments dans les PMS	51
4.10 Paramètres expérimentaux des titrages des PMS par NaOH 0,1 N	54
4.11 Nombre de groupements sulfonates dans les PNS	56
4.12 Nombre de groupements sulfonates dans les PMS	57
4.13 Coefficients d'absorptivité des PMS à $\lambda=220$ nm à pH 7	60
4.14 Coefficients d'absorptivité des PNS à $\lambda_1=232$ nm et à $\lambda_2=296$ nm	60
4.15 Absorbance des PNS < 3 kD (1°), 30-100 kD et du mélange à différentes longueurs d'onde.....	62
4.16 Temps de rétention et longueurs d'onde d'absorption maximale pour les fractions de PNS de la HPLC	63
4.17 Pourcentage de perte de masse des PNS dans l'air	77
4.18 Pourcentage de perte de masse des PMS dans l'air.....	79
5.1 Pourcentage molaire des unités naphtalène sulfonées dans les PNS	81
5.2 Pourcentage des unités mélamines sulfonées dans les PMS	82

5.3	Masses molaires des PNS et des PMS déterminées par micro-ultrafiltration	83
-----	--	----

LISTE DES FIGURES

1.1	Structure d'un PNS	4
1.2	Étapes de la synthèse des PNS. a) sulfonation; b) formation d'un arylméthylol; c) formation d'un dimère	6
1.3	Structure d'une PMS.....	8
1.4	Thermogramme d'une résine M-F dans l'air.....	12
2.2	Illustration schématique d'un diagramme de Zimm	21
4.1	Chromatogrammes des PNS a) non fractionné; b) < 3 kD (1°); c) < 3 kD (2°).....	37
	d) < 3 kD (3°); e) 3-30 kD; f) 30-100 kD; g) > 100 kD	38
4.2	Chromatogrammes des PMS a) non fractionné; b) < 3 kD (1°); c) < 3 kD (2°)	39
	d) < 3 kD (3°); e) 3-30 kD; f) 30-100 kD	40
4.3	Distribution des masses molaires des PNS	43
4.4	Distribution de la masse molaire des PMS	43
4.5	Résultats d'osmométrie des PNS ■ 3-30 kD; X 30-100 kD; □ > 100 kD.....	44
4.6	Résultats d'osmométrie des PMS ■ 3-30 kD; X 30-100 kD	45
4.7	Titration par NaOH 0,1 N du PNS 3-30 kD acidifié.....	52
4.8	Titrages par NaOH 0,1 N des PMS a) < 3 kD; b) 3-30 kD; c) 30-100 kD	53
4.9	Dérivée de la courbe de titrage de la PMS 3-30 kD acidifiée.....	54
4.10	Titration conductométrique colloïdale du PNS 30-100 kD par la TETA	55
4.11	Titration conductométrique colloïdale de la PMS 30-100 kD par le PDAC	56
4.12	Spectres U.V. des PNS de la fraction 3-30 kD — pH 4; — pH 7; — pH 10.....	58
4.13	Spectres U.V. des PMS de la fraction 3-30 kD — pH 4; — pH 7; — pH 10	58
4.14	Spectres U.V. des fractions < 3 kD des PNS a) 1°; b) 2°	61
4.15	Spectres RMN ¹ H de la région aromatique des PNS a) non fractionné; b) < 3 kD (1°);....	65
	c) < 3 kD (2°).....	65
	d) < 3 kD (3°); e) 3-30 kD; f) 30-100 kD; g) > 100 kD	66

4.16 Spectres RMN ^1H de la région aliphatique des PNS a) non fractionné; b) < 3 kD (1°);	68
c) < 3 kD (2°).....	68
d) < 3 kD (3°); e) 3-30 kD.....	69
f) 30-100 kD; g) > 100 kD	70
4.17 Spectres RMN ^{13}C des PNS a) > 3 kD; b) 3-30 kD; c) 30-100 kD	71
4.18 Spectres RMN ^{13}C des PMS.....	72
4.19 Spectre I.R. des fractions des PMS a) < 1 kD; b) > 300 kD	74
4.20 Spectre DRX des fractions des PNS a) 3-30 kD; b) > 100 kD	75
4.21 Spectre DRX des fractions des PMS a) 3-30 kD; b) > 300 kD	75
4.22 Analyse thermogravimétrique des PNS dans l'air a) < 3 kD; b) 3-30 kD;.....	76
c) 30-100 kD; d) > 100 kD	76
4.23 Analyse thermogravimétrique des PMS dans l'air a) < 3 kD; b) 3-30 kD;.....	78
c) 30-100 kD; d) 100-300 kD; e) > 300 kD	78

INTRODUCTION

Le béton a longtemps été considéré comme un simple mélange de ciment, d'agréats et d'eau. Pour obtenir un béton plus maniable, on n'avait qu'à augmenter la quantité d'eau dans le mélange. Cependant, on a rapidement constaté qu'un rapport eau-ciment trop élevé pouvait entraîner une diminution de la résistance en compression du béton.

Afin d'améliorer la maniabilité du béton à un rapport eau-ciment donné, plusieurs adjuvants organiques appelés réducteurs d'eau ont été proposés. Ceux-ci pouvaient augmenter la résistance en compression d'un béton en permettant l'utilisation d'une moindre quantité d'eau tout en maintenant la maniabilité du béton. Ils pouvaient également augmenter la maniabilité d'un béton sans augmentation de la quantité d'eau, tout en maintenant une bonne résistance mécanique. Une conséquence tout aussi importante de la diminution du rapport eau-ciment du béton est une augmentation de sa durabilité due au fait qu'il est moins poreux, donc moins sensible aux agents agressifs.

Une classe importante et particulièrement efficace de réducteurs d'eau est celle des superplastifiants. Les superplastifiants peuvent être décrits comme des polymères organiques solubles dans l'eau comportant des groupements fonctionnels chargés comme les sulfonates ou les carboxylates (SO_3^- , COO^-). Les plus utilisés sont les polynaphtalène sulfonates (PNS), les polyméline sulfonates (PMS) et les lignosulfonates modifiés. D'autres composés peuvent agir comme superplastifiants: les polyacrylates, les polystyrène sulfonates et récemment des copolymères d'acrylate et d'éthylèneglycol ou d'ester (1-3). Le mode d'action de tous ces dispersants implique généralement leur adsorption sur les particules de ciment.

Les particules de ciment ont une forte tendance à flocculer lorsqu'elles sont en présence d'eau. Cette flocculation peut être causée entre autre par des interactions attractives de van der Waals

entre les particules, des interactions électrostatiques entre des sites de charge opposée ou par des interactions faisant intervenir des molécules d'eau ou des hydrates (4, 5).

Afin d'obtenir une optimisation des contacts entre l'eau et le ciment ainsi qu'une répartition homogène de l'eau, on doit briser les floccs et garder les particules de ciment bien dispersées. C'est à ce niveau que les superplastifiants jouent leur rôle. Les superplastifiants s'adsorbent sur la surface des particules de ciment et leur confèrent un potentiel zêta fortement négatif. L'effet dispersant est dû à la répulsion électrostatique entre des particules chargées de même signe ce qui défavorise la formation de floccs (6, 7). La répulsion peut également être due à des interactions stériques entre des molécules de polymère adsorbées sur des particules différentes (8, 9). Dans le cas des systèmes réactifs tels les dispersions de ciment, le superplastifiant peut également agir en bloquant les sites réactionnels ou en agissant comme modificateur de cristallisation (8).

L'adsorption d'un polymère est influencée par plusieurs facteurs dont certains sont indépendants du polymère lui-même tels la force ionique du milieu, le pH, la température. D'autres sont directement liés au polymère tels sa nature chimique, le type de groupement hydrophile, sa structure tridimensionnelle et la longueur moyenne des chaînes. Les travaux de recherches sur le ciment et sur des solides inertes (silice, dioxyde de titane, alumine) ont montré que la performance des superplastifiants augmente avec leur masse molaire (7, 8, 10-14) et qu'une grande polydispersité est bénéfique (8). Cependant, des polymères trop longs peuvent occasionner de la floculation (9,15). Ces travaux montrent également qu'une bonne relation existe entre la valeur du potentiel zêta des particules en suspension, la quantité de polymère adsorbée et le comportement rhéologique observé. Ces travaux ont aidé à comprendre le mode d'action des superplastifiants et ont indiqué les éléments essentiels que devrait comporter la structure des polymères.

Plusieurs études comparatives sont réalisées lorsque de nouveaux superplastifiants sont

fabriqués. Malheureusement, certains chercheurs ont tendance à conclure trop rapidement à l'inefficacité de nouveaux produits. En effet, la caractérisation des superplastifiants est très souvent négligée et parfois même inexistante. La performance d'un produit pourrait être grandement améliorée par un simple changement au polymère; par exemple, par une augmentation de la masse molaire.

Piotte, dans sa thèse (16), a considérablement augmenté nos connaissances sur la caractérisation des PNS. Des conclusions importantes sur la distribution des masses molaires et sur la possibilité de ramification ou de réticulation des PNS ont été apportées.

L'objectif du présent travail est de pousser plus loin la caractérisation des PNS et des PMS. Une des premières étapes sera le fractionnement des superplastifiants par ultrafiltration. On essaiera de cerner les principales différences entre les fractions et on tentera d'interpréter comment les caractéristiques de chacune pourraient influencer la performance du superplastifiant. Les principaux points qui seront étudiés sont: la composition chimique et la structure du polymère, le dosage des groupements fonctionnels ainsi que la distribution des masses molaires. Quelques expériences seront effectuées pour déterminer la nature cristalline ou amorphe des polymères étudiés.

Toutes ces études ont pour but d'approfondir nos connaissances sur les éléments essentiels devant se retrouver dans les superplastifiants pour obtenir une performance optimale.

CHAPITRE 1

LES POLYNAPHTALÈNE SULFONATES ET LES POLYMÉLAMINE SULFONATES

1.1 Les polynaphtalène sulfonates

1.1.1 Synthèse

La figure 1.1 présente la structure d'un polynaphtalène sulfonate (PNS)

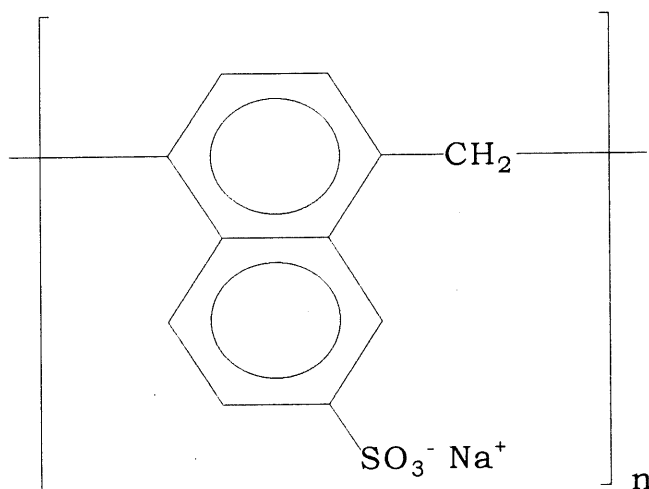


Figure 1.1 Structure d'un PNS

La synthèse des PNS s'effectue en plusieurs étapes:

- La sulfonation du naphthalène

- La polycondensation de l'acide naphthalène sulfonique avec le formaldéhyde
- La neutralisation du polymère acide par l'hydroxyde de sodium, calcium ou autre

1.1.1.1 Sulfonation

La première étape est la sulfonation du naphthalène par l'acide sulfurique (figure 1.2 a). Les conditions expérimentales sont choisies pour que l'acide β -naphthalène sulfonique soit formé de façon majoritaire. En effet, cet isomère conduit à un dispersant beaucoup plus efficace que le polymère formé par l'acide α -naphthalène sulfonique (17). Le mélange réactionnel peut néanmoins contenir les deux isomères ainsi que du naphthalène non sulfoné (16, 18, 19). Il est à noter que le groupement SO_3H , attracteur d'électrons, diminue la réactivité de la molécule face à une attaque électrophile; ainsi, la disulfonation est limitée dans les conditions propices à la monosulfonation (20).

1.1.1.2 Condensation et neutralisation

La deuxième étape est la condensation de l'acide naphthalène sulfonique et du formaldéhyde. Le mécanisme de réaction est similaire à celui de la condensation phénol-formaldéhyde et implique deux réactions:

- L'attaque électrophile du formaldéhyde sur le cycle aromatique pour former une espèce arylméthylol (figure 1.2b)
- L'attaque électrophile du groupement méthylol sur un deuxième cycle aromatique pour former une molécule comportant deux cycles reliés par un pont méthylène ($-\text{CH}_2-$) (figure 1.2c)

Théoriquement, l'acide polynaphthalène sulfonique formée par la polycondensation serait

linéaire, mais certains faits suggèrent que la ramification soit fort probable comme on le verra plus loin.

L'étape finale consiste à neutraliser le polymère formé pour obtenir, en général, un polyélectrolyte ayant un contre-ion sodium ou calcium. Un excès d'acide sulfurique est utilisé lors de la sulfonation; dans le produit final, l'excès de sulfate est en général précipité sous forme de CaSO_4 puis filtré.

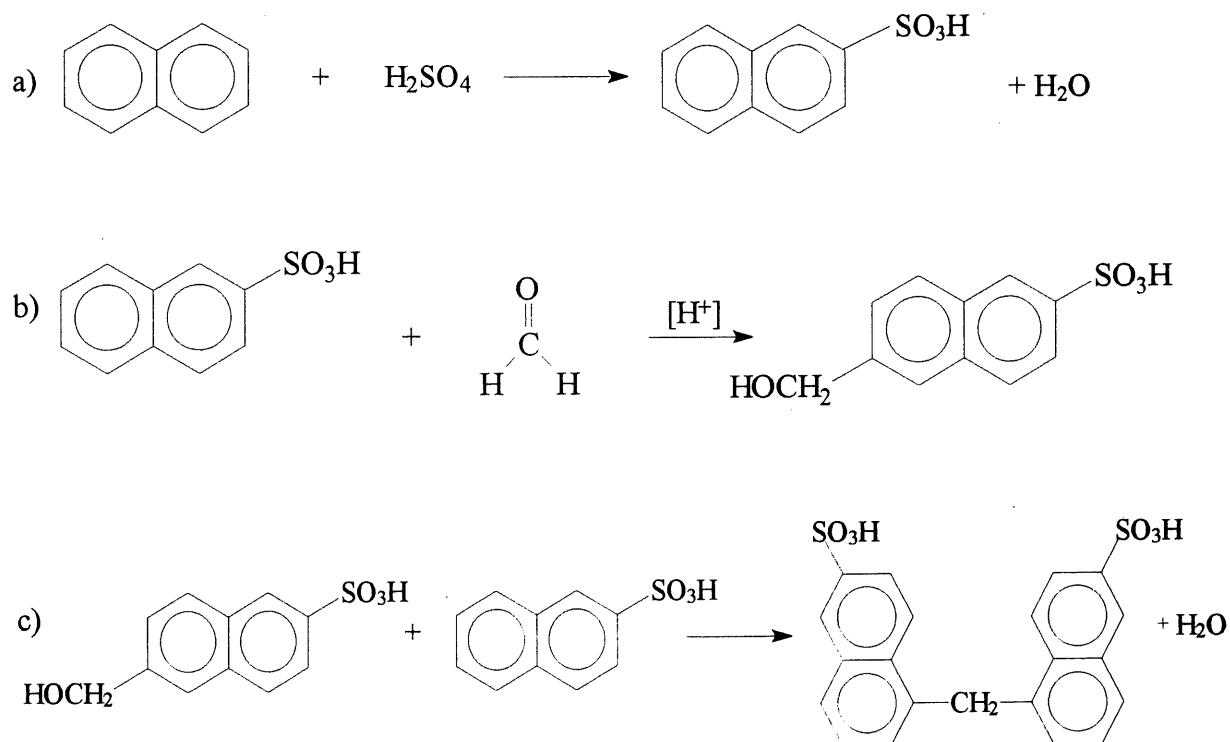


Figure 1.2 Étapes de la synthèse des PNS. a) sulfonation; b) formation d'un arylméthylol; c) formation d'un dimère

1.1.2 Caractérisation

La première caractérisation détaillée des PNS a été publiée en 1963 par Hattori et Tanino (19). Les auteurs ont conclu que leur méthode de synthèse (qui est relativement douce) a conduit à un polymère linéaire dont le degré de polymérisation maximal est neuf. Miller (18), en 1985, a affirmé que les ramifications dans les PNS sont pratiquement inévitables. Arduini *et al.* (21) ont même suggéré que les points de ramification soient des naphthalènes non sulfonés, ces derniers ayant tous leurs sites réactifs disponibles et plus réactifs vis-à-vis les attaques électrophiles que les unités sulfonées. Piotte (15, 22), en s'appuyant sur des résultats de chromatographie liquide à haute performance, affirme que le mélange de PNS brut contient une certaine quantité de monomères et d'oligomères linéaires ainsi que des polymères (probablement ramifiés) de masse molaire beaucoup plus élevée.

1.2 Les polyméamine sulfonates

1.2.1 Synthèse

La figure 1.3 présente la structure d'une polyméamine sulfonate (PMS). D'autres structures pourraient être représentées puisque les unités monomériques peuvent être liées entre elles par différents types de liens, tel que décrit plus loin.

Puisque les résines mélamine-formaldéhyde (MF) sont une classe de produits très utilisés au niveau industriel, principalement pour la fabrication de colles et de revêtements, leur synthèse est bien documentée et fait l'objet de nombreux brevets (23, 24, 25). Il y a également beaucoup d'analogies entre la chimie des composés mélamine-formaldéhyde et celle des composés urée-formaldéhyde, une autre classe de produits largement étudiés. Cependant, la synthèse de ces produits n'implique pas de sulfonation, ce qui entraîne des modifications majeures dans la chimie des PMS.

La synthèse des PMS s'effectue en quatre étapes:

- L'addition du formaldéhyde sur la mélamine
- La sulfonation
- La polycondensation
- La stabilisation

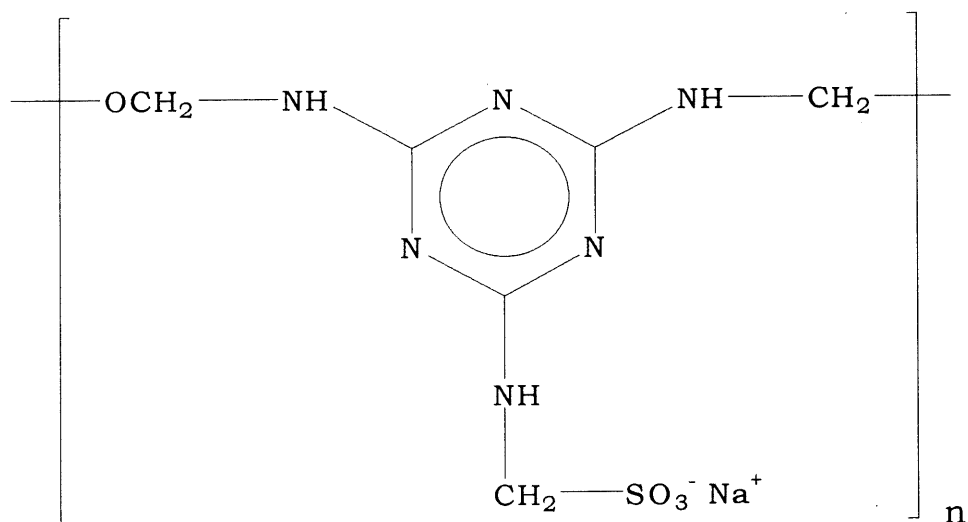
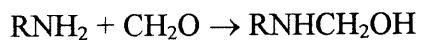


Figure 1.3 Structure d'une PMS

1.2.1.1 Addition du formaldéhyde sur la mélamine

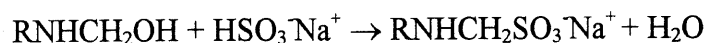
La première étape est l'addition du formaldéhyde sur la mélamine à pH alcalin pour former un méthylol (26, 27).



R représente le noyau mélamine. Avec la mélamine, le produit formé peut être principalement de la triméthylolmélamine ou de l'hexaméthylolmélamine. Cette dernière n'est cependant pas désirée, car à la suite de l'étape de condensation, un polymère réticulé insoluble serait produit.

1.2.1.2 Sulfonation

La deuxième étape est la sulfonation d'un groupement méthylol. Elle est en général réalisée en milieu alcalin par le métabisulfite de sodium.



La sulfonation et la condensation sont deux réactions en compétition pour les groupements méthylols. Néanmoins, en milieu alcalin, la sulfonation est favorisée par rapport à la condensation.

1.2.1.3 Condensation

La troisième étape est la condensation des groupements méthylols qui n'ont pas été sulfonés. La polycondensation est généralement effectuée en milieu acide. Les mécanismes dépendent de la nature des dérivés méthylolmélamines et du pH de condensation. Les principaux liens créés par ces mécanismes peuvent être: les liens diméthylène éther, méthylènebisamide et méthylolméthylènebisamide.

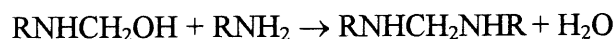
Le lien diméthylène éther

Selon Absi-Halabi et al. (28), il s'agit du lien principal créé lors de la synthèse de PMS. La réaction peut s'exprimer de la façon suivante:



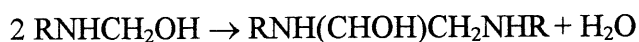
Le lien méthylènebisamide

Ce lien peut exister lorsqu'il y a présence de groupements alcools et amines en solution. Ce type de lien sera donc favorisé par la présence en solution de triméthylolmélamine puisque l'hexaméthylolmélamine ne comporte pas de groupement NH.



Le lien méthylolméthylènebisamide

La formation de ce lien nécessite les mêmes conditions que la formation de lien méthylènebisamide. Le mécanisme implique cependant une forme de résonance de la triméthylolamine ayant des charges partielles. L'espèce formée dans ce cas est présentée dans la réaction suivante:



1.2.1.4 Stabilisation

La dernière étape est la stabilisation du polymère à pH compris entre 7 et 9,5. Cette étape est nécessaire puisqu'elle empêche une polymérisation trop avancée qui résulterait tôt ou tard en la formation d'un gel. Peu d'informations sont disponibles sur les réactions impliquées lors de cette étape. Selon Absi-Halabi *et al.* (28), il y aurait bris de liens éthers et formation de liens méthylènebisamides ou méthylolméthylènebisamides.

1.2.2 Caractérisation

Comparativement aux PNS, on retrouve peu d'articles portant sur la caractérisation des PMS dans la littérature. Les principales raisons sont qu'elles sont moins utilisées et plus complexes que les PNS. Absi-Halabi *et al.* (28) ont caractérisé en 1987 certaines PMS. Ces auteurs ont

montré que leur produit avait une masse molaire moyenne en nombre de 76 kD et une masse molaire moyenne en poids de 844 kD. Ces polymères présentaient un degré de polydispersité assez élevé, soit de 11.

La sulfonation est l'étape de synthèse des PMS la moins connue. Par ailleurs, la condensation de la mélamine et du formaldéhyde est bien documentée. Braun et Ritzert (29) ont réalisé un résumé des principaux résultats de la caractérisation des polymères mélamine-formaldéhyde (MF) non sulfonés. Nous discutons ici des éléments d'intérêt susceptibles d'être utiles à la caractérisation des PMS.

Le tableau 1.1 montre les déplacements chimiques en spectroscopie de résonance magnétique (RMN) du carbone 13 (^{13}C) des éléments typiques présents dans les résines MF.

Tableau 1.1 Déplacement chimique en RMN ^{13}C des éléments typiques d'une résine MF

Élément	Formule	Déplacement chimique (ppm)
liens méthylènebisamides	$-\text{NHCH}_2\text{NH}-$	45,9
	$>\text{NCH}_2\text{NH}-$	52,2
	$>\text{NCH}_2\text{N}<$	58,1
liens diméthylène éthers	$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$	67,3
	$>\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$	77,7
Groupements méthylols	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$	63,9
	$>\text{NCH}_2\text{OH}$	68,9

On constate que la RMN ^{13}C est une méthode qui s'est avérée très utile pour distinguer les liens méthylènebisamide et diméthylène éther ainsi que pour identifier la présence des groupements méthylols.

La chromatographie par perméation de gel (CPG) a permis de détecter la présence et de séparer les six monomères de méthylolmélamine dans les précondensats (produits avant l'étape de réticulation) des résines MF. La chromatographie sur couche mince a également confirmé ces informations. On peut imaginer la complexité de la structure d'un polymère MF dû à la présence des six formes de méthylolmélamine. Les masses molaires en nombre obtenues par CPG vont de 230 à 2580 g/mol ce qui montre que les précondensats sont peu polymérisés.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui permet également de constater la présence de certains liens. La figure 1.4 illustre le thermogramme d'une résine M-F dans l'air.

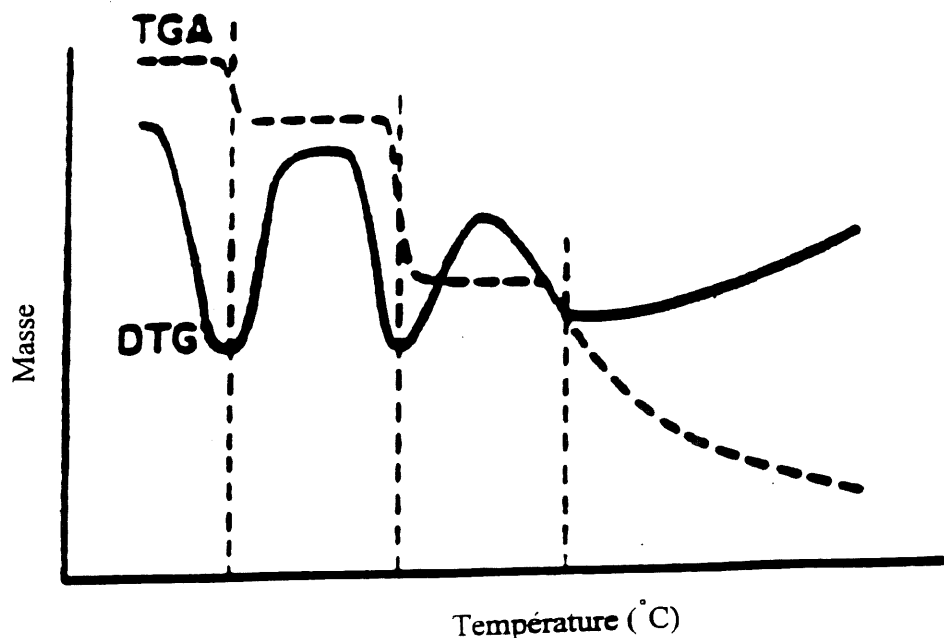


Figure 1.4 Thermogramme d'une résine M-F dans l'air (29)

Le thermogramme présente trois régions:

- 120 à 190 °C. Réaction des groupements méthylols ou des liens diméthylène éthers pour former des liens méthylènes avec émission d'eau ou de formaldéhyde.
- 350 à 400 °C. Dégradation oxydante des noyaux mélamine.
- 450 °C et plus. Dégradation de la fraction résiduelle.

CHAPITRE 2

CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

Afin de mieux comprendre le mode d'action des superplastifiants sur le ciment, il importe d'identifier de façon aussi détaillée que possible les propriétés moléculaires des polymères constituant le mélange. Ce chapitre décrit l'ensemble des méthodes utilisées dans notre caractérisation des superplastifiants. Il existe plusieurs méthodes servant à caractériser divers paramètres des polymères. Nous présentons ici les principales techniques accessibles au laboratoire et la façon dont elles peuvent apporter des renseignements intéressants sur les superplastifiants. Notre travail regroupe des études sur le fractionnement, la masse molaire, la composition chimique, la structure, le dosage du groupement hydrophile et la structure cristalline.

2.1 Fractionnement

La première étape de l'étude d'un mélange complexe de polymères consiste à effectuer un fractionnement de façon à pouvoir étudier subséquemment les différences existant entre les polymères de petites et de plus grandes masses molaires. Les méthodes utilisées couramment pour le fractionnement sont l'extraction, la précipitation sélective, la chromatographie préparative et l'ultrafiltration (30).

2.1.1 Méthodes basées sur l'affinité

Le fractionnement par précipitation est basé sur la variation du pouvoir de solvation du milieu. Trois approches peuvent être utilisées à cette fin, soit l'addition d'un «non-solvant», l'élimination du solvant par évaporation et l'abaissement de la température de la solution. Le

but de ces méthodes est de modifier les interactions entre le polymère et le solvant au-delà d'une valeur critique où la précipitation survient. Cette valeur critique varie selon le nombre de segments ou la masse molaire du polymère. En principe, les polymères pourront être précipités sélectivement selon leur masse molaire.

Le fractionnement en solution fonctionne à partir du même principe que le fractionnement par précipitation. Il est basé sur la différence d'affinité des polymères pour certains solvants. Il est exploité dans des techniques comme l'extraction liquide-liquide et la chromatographie sur colonne.

La chromatographie par perméation de gel est une autre technique de fractionnement qui peut être utilisée de façon préparative. Une colonne est remplie de petites particules de gel ayant des pores de tailles différentes. Les petites molécules de polymère pourront pénétrer le gel alors que certains polymères plus gros ne pourront pas entrer dans les pores les plus petits et d'autres seront totalement exclus. Les polymères plus gros seront donc peu retenus dans la colonne et on assistera à une séparation selon la taille des molécules.

2.1.2 Ultrafiltration

L'ultrafiltration est une autre technique permettant de séparer des polymères principalement selon leur taille bien que leur forme ou leur charge peuvent aussi avoir une influence sur la séparation. Cette séparation est possible avec des membranes poreuses et asymétriques en appliquant une pression pour forcer le passage du solvant et des petites molécules à travers la membrane. Une membrane asymétrique est fabriquée à partir d'une mince couche en surface placée sur une couche plus épaisse dont les pores s'élargissent lorsqu'on s'éloigne de la surface. Son avantage est que le mécanisme de rétention ne s'opère qu'en surface; les solutés passant la couche de la surface (ayant des pores calibrés) ont peu de chance de rester coincés et de changer ainsi les conditions de rétention au cours de la séparation.

La taille des pores est le facteur déterminant la rétention des molécules. Un soluté aura la possibilité de traverser un pore si son rayon hydrodynamique est inférieur à celui du pore. L'utilisation de membranes ayant des grosseurs de pores différentes apportera des informations au sujet de la distribution des rayons hydrodynamiques et, par conséquent, des masses molaires d'un polymère polydisperse.

Théoriquement, rien n'empêche un polyélectrolyte flexible d'adopter toutes les conformations possibles en solution. Cependant, les conformations compactes ou repliées posséderont une enthalpie libre supérieure aux conformations étendues à cause de la répulsion électrostatique entre les groupements chargés de la macromolécule. Le degré maximal d'extension de la chaîne se produit lorsque la force ionique est très faible, donc en l'absence de sel. À l'inverse, lorsque la force ionique est élevée, le polyélectrolyte peut adopter une conformation plus compacte (31). Naturellement, le degré d'ionisation du polyélectrolyte influence aussi sa conformation en solution. La présence de sel permet de diminuer le potentiel répulsif entre les groupements chargés à cause de la présence de contre-ions en grande quantité dans la double couche. L'enthalpie libre d'une conformation repliée est alors réduite en présence de sel. On comprendra évidemment que la force ionique joue un rôle très important en ultrafiltration. Celle-ci influence le rayon hydrodynamique des polyélectrolytes en solution. Par exemple, la quantité d'un polyélectrolyte flexible traversant une membrane est plus grande en solution saline que dans l'eau pure puisque que le rayon hydrodynamique du polymère est plus petit (32). La concentration du polymère et la pression appliquée au système sont d'autres facteurs qui peuvent affecter la forme du polymère près des pores d'une membrane et ainsi influencer la quantité de matériel passant (33). Enfin, l'adsorption de molécules de polyélectrolytes sur la membrane peut polariser cette dernière et affecter l'efficacité et/ou la cinétique de la séparation.

2.2 Détermination de la masse molaire

Il est possible d'obtenir des renseignements sur la distribution des masses molaires par la

technique d'ultrafiltration comme on l'a vu précédemment. D'autres techniques telles la chromatographie par perméation de gel et l'ultracentrifugation permettent aussi de mesurer la distribution des masses molaires. À partir de ces distributions, il est possible de calculer des valeurs moyennes de masse molaire en nombre ou en poids en utilisant certaines approximations. La chromatographie liquide à haute performance permet également dans certains cas de caractériser la masse molaire d'un polymère si le mode de rétention sur la colonne est lié à celle-ci. Il existe, par ailleurs, diverses autres techniques permettant de déterminer directement des valeurs de masses molaires moyennes de polymères notamment l'osmométrie, la diffusion de la lumière et la viscosimétrie. Dans ce dernier cas, il faut cependant disposer des coefficients déterminés pour le même polymère dans des conditions bien définies.

2.2.1 Osmométrie à membrane

La mesure d'une propriété colligative d'une solution implique un «comptage» des molécules de soluté et donne une masse moyenne en nombre. La propriété colligative la plus facile à mesurer pour des polymères est la pression osmotique. La masse molaire moyenne en nombre peut s'exprimer comme étant:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad [2.1]$$

où M_i est la masse molaire d'une espèce i et N_i est le nombre d'espèces possédant cette masse M_i .

La pression osmotique peut s'exprimer par l'équation 2.2 (34)

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\overline{M}_n} + Bc + \dots \right) \quad [2.2]$$

où π est la pression osmotique, c , la concentration du polymère (g/ml), R , la constante des gaz parfaits, T , la température (K), \overline{M}_n , la masse molaire moyenne en nombre (g mol^{-1}) et B le 2^e coefficient du viriel.

On peut déterminer \overline{M}_n à partir de l'ordonnée à l'origine (extrapolation à dilution infinie) d'un graphique de π/RTc en fonction de c . Dans le cas des polyélectrolytes dans l'eau pure, le graphique n'est pas linéaire aux basses concentrations dû à l'effet Donnan (35-37). Donnan a démontré que lorsqu'un polyélectrolyte est placé en présence d'un sel pouvant diffuser à travers la membrane, à l'équilibre, les deux compartiments doivent contenir une quantité non équivalente de sel. Les conditions simultanées d'électroneutralité et d'égalité des potentiels chimiques impliquent que le compartiment ne contenant pas de polyélectrolyte contiendra plus de sel. En fait, la charge du macro-ion est compensée par une moins grande quantité de petits ions de charge de même signe et par une plus grande quantité de petits ions de charge opposée. Par conséquent, cette distribution inégale des ions crée une pression osmotique qui agit à l'inverse de la pression occasionnée par la solution de polyélectrolyte. D'après les résultats de Scatchard (38), la pression osmotique d'une solution de polyélectrolyte peut être décrite par l'équation 2.3 si la concentration de sel ajouté excède toujours celle du polymère. Dans ces conditions, l'équation obtenue est de la même forme que l'équation 2.2 pour les polymères non chargés.

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\overline{M}_n} + \frac{1000Z^2 v_1}{4m_3 \overline{M}_n^2} c + \dots \right) \quad [2.3]$$

Dans cette relation, Z est la charge du macro-ion, v_1 , le volume spécifique du solvant (ml/g) et

m_3 , la molalité du sel ajouté (mol/g). Les autres termes ont la même signification que dans l'équation 2.2. On remarque qu'à dilution infinie ($c=0$), l'équation 2.3 se réduit, de la même façon que l'équation 2.2, et peut donc être utilisée pour déterminer la masse molaire moyenne en nombre d'un polyélectrolyte.

2.2.2 Diffusion de la lumière

L'étude de la diffusion de la lumière en fonction de la concentration et de l'angle d'observation de la lumière diffusée permet d'évaluer la masse molaire en poids d'un soluté. C'est une méthode très pratique pour la caractérisation de polymères, car, à partir des observations, il est également possible de déduire la conformation d'une macromolécule en solution. La masse moléculaire moyenne en poids peut s'exprimer selon l'équation 2.4; la définition des termes est la même que pour l'équation 2.1.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \quad [2.4]$$

L'intensité de la lumière diffusée par une solution diluée de macromolécules peut être calculée à partir de la relation suivante:

$$\frac{Kc(1 + \cos^2\theta)}{R_\theta - R_\theta^0} = \frac{1}{\overline{M}_w P_\theta} + 2Bc + \dots \quad [2.5]$$

Dans cette équation, c est la concentration du polymère en g/ml et B est le 2^e coefficient du viriel. R_θ et R_θ^0 représentent respectivement les rapports Rayleigh de la solution et du solvant pur. Le rapport Rayleigh est défini comme le rapport de l'intensité diffusée par un centimètre cube de solution sur l'intensité de la lumière incidente, dans une direction formant un angle θ

avec le faisceau incident (39). Le paramètre K représente:

$$\frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad [2.6]$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, n_0 , l'indice de réfraction du solvant, λ , la longueur d'onde de la lumière incidente et dn/dc , la variation de l'indice de réfraction de la solution avec la concentration.

Finalement, P_θ est une fonction corrective tenant compte des interférences produites dans la lumière diffusée par plusieurs particules. En effet, lorsque la dimension du polymère dépasse un vingtième de la longueur d'onde, des interférences destructives surviennent entre les faisceaux de lumière diffusés par différents segments de cette molécule. Cependant, cet effet disparaît à angle nul, c'est-à-dire dans le prolongement du faisceau incident. La fonction P_θ a été calculée pour certains modèles de différentes formes. Il a été montré que lorsque les dimensions de la particule ne sont pas trop grandes, ou que l'angle de diffusion tend vers zéro, cette fonction ne dépend que du rayon de giration (\bar{S}^2) de la particule. L'équation 2.5 peut s'exprimer alors comme étant:

$$\frac{Kc(1 + \cos^2\theta)}{R_\theta - R_\theta^0} = \frac{1}{\bar{M}_w} + \frac{16\pi^2 n_0^2 \bar{S}^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2 \bar{M}_w^2} + 2Bc + \dots \quad [2.7]$$

Les équations 2.5 et 2.7 sont valides pour les polyélectrolytes s'ils sont en présence d'une quantité minimale de sel ($\geq 10^{-3}$ M). Les extrapolations donnent une valeur de masse molaire sous-évaluée lorsque les mesures de diffusion de la lumière sont prises dans l'eau pure (34).

La méthode utilisée pour déterminer \bar{M}_w consiste à tracer un diagramme de Zimm (figure 2.2).

Ceci consiste à mesurer la diffusion de la lumière à différents angles pour plusieurs concentrations de solution. On porte en graphique la quantité à la gauche de l'équation 2.7 en fonction de $(\sin^2(\theta/2)+kc)$ où k est une constante arbitraire. On fait alors une extrapolation de données à angle nul et de même à concentration nulle. L'intersection des droites à $\theta = 0$ et $c = 0$ donne une ordonnée à l'origine égale à la réciproque de la masse molaire en poids. Il est aussi possible de déterminer les paramètres \bar{S}^2 et B .

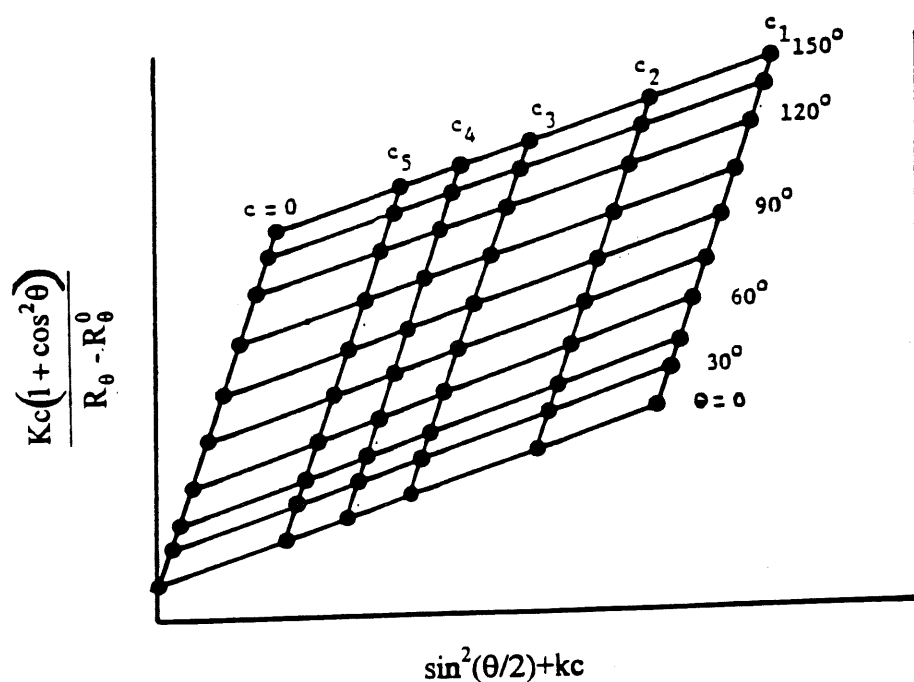


Figure 2.2 Illustration schématique d'un diagramme de Zimm (38)

2.3 Détermination de la structure chimique et de la fonctionnalité

2.3.1 Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infra-rouge (IR) permet l'identification, à partir d'un spectre associé aux énergies de vibrations moléculaires, des groupements fonctionnels d'un monomère comme d'un polymère. Le spectre IR d'un polymère peut être très caractéristique, d'ailleurs celui du

polystyrène est utilisé comme standard pour l'étalonnage des spectromètres. La spectroscopie IR peut également servir pour l'analyse quantitative. Son application pour la résolution d'une structure est cependant limitée à la détermination d'éléments structuraux (groupes fonctionnels, types de substituants, aromaticité, etc.).

2.3.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Tandis que la spectroscopie IR est utilisée principalement pour l'identification de composés, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est plus adéquate et fréquemment employée pour élucider la structure d'une molécule. Les fréquences de résonance sont très caractéristiques et les rapports d'intégration des pics permettent d'établir une structure avec plus de certitude. Étant donnée la structure organique de la grande majorité des polymères, la RMN du proton (^1H) et du carbone-13 (^{13}C) sont les plus appropriées. La RMN ^{13}C offre cependant plus de potentiel parce que les fréquences de résonance sont plus sensibles à de légères différences structurales.

En général, les polymères ayant un haut degré de stéréorégularité présentent un spectre relativement simple (40). Le spectre d'un polymère de structure plus irrégulière sera plus complexe et plus difficile à interpréter. Également, il est possible d'observer un élargissement des bandes dû au grand nombre de conformations que peuvent adopter les segments de la chaîne d'un polymère. L'analyse quantitative du spectre RMN du ^{13}C est difficile pour les polymères dont les temps de relaxation sont longs et cet effet est davantage marqué avec l'augmentation de la masse molaire (41). Pour la même raison, les valeurs obtenues de l'intégration des pics peuvent aussi être faussées.

2.3.3 Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (U.V.) n'apporte pas autant de renseignements

que la RMN au niveau de la structure d'une molécule. Elle permet cependant de détecter la présence de groupements chromophores (en général, des groupements comportant un lien insaturé). Elle est souvent utilisée en chimie analytique comme méthode de dosage quantitatif. L'absorption de la lumière par une substance peut être décrite par la loi de Beer-Lambert.

$$A = alc \quad [2.8]$$

A est l'absorbance mesurée, a, le coefficient d'absorptivité en (l/g cm^{-1}), l, la longueur du parcours optique (cm) et c, la concentration (g/l). Le coefficient d'absorptivité permet de comparer l'absorption d'un produit par rapport à un autre à une longueur d'onde donnée.

Il existe deux types de transitions d'absorption, soit celles qui sont permises et celles qui sont interdites. Seulement les transitions entre deux états électroniques de symétrie différente sont permises. Cependant, cette symétrie de distribution de charge peut être perturbée par des vibrations interatomiques (par exemple, par la présence de substituants), ce qui fait que les transitions interdites vont souvent montrer des intensités mesurables (42). Ces intensités sont beaucoup moins élevées que celles de transitions permises et, par conséquent, le coefficient d'absorptivité molaire ne dépassera pas 10^3 alors qu'il s'élève souvent à plus de 10^4 pour les transitions permises. L'étude du rapport des intensités des transitions permises et interdites pourra apporter de l'information sur la présence de substituants liés à un groupement chromophore sur une molécule.

La présence de substituants peut aussi influencer la position d'une bande d'absorption par des effets inductifs et des effets de résonance. Les effets inductifs attractifs et la résonance diminuent l'énergie de transition et causent un déplacement de la bande vers les basses fréquences. Les effets inductifs donneurs, eux, augmentent cette énergie et donc le déplacement s'effectue vers les fréquences élevées. Étant donnée la structure complexe de certains

polymères, les spectres U.V. peuvent présenter plusieurs différences par rapport à ceux des monomères.

2.4 Dosage du groupement hydrophile

2.4.1 Titrage acide-base

Le titrage acide-base est une technique bien connue pour doser les groupements acides ou basiques des molécules. Il peut aussi être appliqué au dosage des groupements hydrophiles d'un polymère. Il permet également d'obtenir des renseignements sur la force d'un acide. Les polyacides ne se comportent pas de façon identique aux acides simples. Chaque fonction ne possède pas nécessairement la même constante d'acidité. En effet, à chaque fois qu'une fonction est ionisée, il devient plus difficile de dissocier une fonction voisine dans l'espace dû aux répulsions électrostatiques engendrées. On parle alors d'une constante d'acidité apparente ou d'un pK_a apparent pour les polyacides. Il est possible de mesurer ce pK_a dans l'eau si le polyacide étudié se comporte comme un acide faible.

2.4.2 Titrage colloïdal

Les groupements chargés d'un polyélectrolyte peuvent être dosés selon une méthode désignée titrage colloïdal. Pour doser les sites anioniques d'un superplastifiant, on utilisera un complexant cationique habituellement une amine quaternaire. Lors du titrage, le complexe formé précipite; il est donc possible de déterminer le point d'équivalence par des techniques telles la turbidimétrie et la conductométrie.

2.5 Détermination de la structure cristalline

Un polymère peut posséder une structure qui peut être soit cristalline, soit partiellement

cristalline, soit amorphe. La structure qu'adopte un polymère est dictée par les interactions intermoléculaires entre les chaînes. Celles-ci dépendent essentiellement des paramètres suivants: la nature des interactions, la répartition des fonctions chimiques le long de la chaîne, la symétrie, la flexibilité et la longueur de la chaîne. La régularité structurale et la symétrie favorisent le développement d'une structure cristalline. Les facteurs défavorisant la cristallisation sont entre autres la ramification, la réticulation et la polydispersité, des éléments particulièrement intéressants de la caractérisation. Deux techniques qui peuvent être utilisées pour caractériser le degré de cristallinité sont la diffraction des rayons X et la calorimétrie différentielle à balayage.

2.5.1 Diffraction des rayons X

En recevant un faisceau de rayons X, un cristal donne naissance à des faisceaux diffractés dans des directions bien définies. La diffraction à un angle donné correspond à une série de plans dans une structure cristalline. Le patron de diffraction d'un polymère cristallin montrera des pics bien résolus alors que celui d'un polymère amorphe ressemblera plutôt à un massif non résolu s'étendant sur la largeur du spectre. Un polymère semi-cristallin présentera aussi ce pic élargi, mais certains pics bien résolus émergeront de son patron de diffraction (43).

2.5.2 Calorimétrie différentielle à balayage

Un appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) mesure la différence de puissance de chauffage entre un échantillon et une référence maintenus à la même température. La réponse de l'appareil est donc directement proportionnelle à la capacité calorifique de l'échantillon, laquelle change lors des transitions d'état.

Deux phénomènes importants peuvent être observés par DSC: la transition vitreuse et la fusion. La transition vitreuse donne lieu à un changement brusque de la différence de puissance de

chauffage alors que la fusion est marquée par un pic.

La transition vitreuse est caractéristique des polymères amorphes et des portions amorphes des polymères semi-cristallins. Elle est souvent difficile à détecter pour des polymères ayant une grande cristallinité. Pour les polymères cristallins, on peut observer en général une fusion, ce qui n'est pas toujours le cas pour les polymères amorphes.

CHAPITRE 3

MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 Produits

3.1.1 Eau désionisée

L'eau distillée a été désionisée au moyen d'un système Milli-Q de Millipore, jusqu'à l'obtention d'une résistivité plus grande que $17 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$. L'eau désionisée ainsi obtenue a été utilisée dans les différentes expériences.

3.1.2 Superplastifiants

Les superplastifiants polynaphtalène sulfonate (PNS) et polyméla mine sulfonate (PMS) ont été gracieusement fournis par Les Produits Chimiques Handy Ltée. Le PNS était le produit commercial Disal et le PMS était une polyméla mine sulfonate expérimentale du nom de Méladyne 002. Le Disal acide a été neutralisé au laboratoire par l'hydroxyde de sodium.

3.2 Méthodes

3.2.1 Ultrafiltration préparative

Les superplastifiants Disal et Méladyne ont été soumis à l'ultrafiltration préparative pour obtenir des fractions de masses molaires différentes en quantités appréciables (de 2 à 25 g). Les expériences ont été réalisées sur un système d'ultrafiltration à membranes (cartouches spirales) de la compagnie Amicon muni d'une pompe péristaltique. Les types de membranes utilisées

étaient des cartouches spirales S1Y3, S1Y30 et S1Y100. Deux litres de solution de polymère à environ 10 % étaient utilisés au début de la manipulation. Le volume de solution était maintenu constant durant l'expérience par addition d'eau désionisée filtrée sur 0,22 µm. Un volume total d'environ 16 litres a été utilisé pour chaque fraction. Pour les PMS, on a fait une séparation supplémentaire sur une membrane de 90 mm XM300. On a donc obtenu quatre fractions pour les PNS et cinq pour les PMS. Dans le texte, on nommera les fractions de la façon suivante: la fraction passant la membrane S1Y3, < 3 kD, la fraction retenue sur S1Y3 et passant S1Y30, 3-30 kD et ainsi de suite. Il est à noter que les fractions < 3 kD utilisées dans les expériences subséquentes proviennent des derniers litres de l'ultrafiltration; c'est-à-dire que ces fractions ne contiennent plus de sulfates ni de monomères ni de dimères. Finalement, l'eau des fractions a été enlevée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Par la suite, les polymères solides ont été séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures après avoir été broyés.

3.2.2 Chromatographie liquide à haute performance

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) des différentes fractions de PNS et PMS ainsi que du Disal et de la Méladyne non fractionnés a été effectuée sur une colonne C18 Bondclone obtenue de Phenomenex. Une pompe à gradient Dionex GPM-1 a été utilisée pour maintenir un débit de 1,5 ml par minute. La détection des produits s'est faite au moyen d'un détecteur UV-1 de Pharmacia ou LC-85 de Perkin-Elmer à une longueur d'onde de 280 nm pour les PNS et de 250 nm pour les PMS. L'intégrateur était un Chromatopac C-R1A ou C-R3A de Shimadzu. La méthode de séparation était celle optimisée par Piote (16) d'après les expériences de Miller (18). Les éluants ont été préalablement dégazés. Le profil d'élution utilisé pour la séparation des PNS est présenté au tableau 3.1 et celui pour les PMS au tableau 3.2.

- Éluant A: 0,01 M bromure de tétrabutylammonium dans un mélange 99 % d'eau désionisée et 1 % d'acide acétique glacial
- Éluant B: 0,01 M bromure de tétrabutylammonium dans un mélange 99 % d'acétonitrile et

1 % d'acide acétique glacial

Tableau 3.1 Profil d'élution utilisé pour la chromatographie liquide à haute performance des PNS

Temps minutes	Éluant A ml/100 ml	Éluant B ml/100 ml
0	60	40
10	35	65
25	35	65
35	20	80
45	20	80
47	0	100
50	0	100
52	60	40

3.2.3 Analyses chimiques élémentaires et analyse de l'eau

L'analyse du soufre et du sodium a été effectuée sur un spectromètre à émission ICP modèle 3560AES de la compagnie ARL. L'analyse du carbone des PNS a été réalisée au moyen d'un analyseur de carbone Dohrmann D.C.80. L'analyse de l'azote des PMS a été effectuée par la méthode Kjeldhall, sauf pour la PMS > 300 kD. L'erreur relative sur ces analyses est environ 0,5 %. L'analyse du soufre, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote pour cette fraction, ainsi que l'analyse du carbone pour les autres fractions de PMS a été réalisée chez Chemisar Laboratories Inc., Guelph, à l'aide d'un Carlo Erba 1108 Elemental Analyzer. Les échantillons consommés dans l'oxygène à 1000 °C étaient réduits et les gaz formés étaient séparés et analysés

par chromatographie en phase gazeuse. L'oxygène a été analysé sur un Carlo Erbo 1109 Elemental Analyzer. La pyrolyse de l'échantillon était effectuée à 1000 °C dans l'hélium et le CO₂ formé était mesuré. L'erreur relative sur ces analyses est de l'ordre de 0,1 %.

L'eau présente dans les polymères solides a été dosée par la méthode Karl-Fischer à l'aide d'un titrateur automatique 672 Titroprocessor de Brinkmann. Le potentiel a été lu sur un pH-mètre Orion Research modèle 611 muni d'une électrode double platine Metrohm. L'étalonnage du titrant a été effectué en dosant des quantités d'eau pesées précisément et injectées dans la cellule de travail. L'erreur absolue sur les pourcentages d'humidité est d'environ $\pm 0,2$ % d'eau.

Tableau 3.2 Profil d'élution utilisé pour la HPLC des PMS

Temps minutes	Éluant A ml/100 ml	Éluant B ml/100 ml
0	80	20
13	75	25
25,5	55	45
40	55	45
41	54	46
45	54	46
46	50	50
48	50	50
60	40	60
62	40	60
64	20	80
65	20	80
70	80	20

3.2.4 Titrages acide-base

Les différentes fractions de superplastifiants étaient au départ sous forme de sels de sodium. Dans un premier temps, ces produits ont été transformés sous leur forme acide par une résine échangeuse d'ions de type Rexyn 101 (H) ayant une capacité d'échange de 2,1 méq/ml (mouillée). Une quantité de résine mouillée de 10 ml a été utilisée dans une colonne de verre. La résine a d'abord été acidifiée par du H_2SO_4 0,1 M en excès. Le débit de la solution de superplastifiant lors de l'échange était d'environ de 0,7 ml/min. Environ 0,2 g de superplastifiant solide était utilisé pour l'expérience. La capacité d'échange de la résine excédait la charge totale du superplastifiant par un facteur 35 environ.

Les titrages potentiométriques des superplastifiants ont été réalisés à l'aide d'un pH-mètre Orion Research modèle EA940 étalonné avec des tampons de pH 4, 7 et 9. Le titrant était du NaOH 0,1 N étalonné par du HCl 0,0100 N étalonné par le fabricant.

3.2.5 Titrages colloïdaux

Les titrages conductométriques colloïdaux ont été effectués avec un conductomètre modèle 35 de YSI muni d'une électrode à conductivité CM01/G de Tacussel. Le titrant utilisé pour doser les charges des PNS était la triéthylènetetramine tétrahydrochlorée (TETA) de Aldrich.. Le titrant utilisé pour les dosages des PMS était le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) (PDAC) de Polysciences. Le PDAC est le seul titrant qui a donné un point de virage visible pour le dosage des PMS. La molarité du PDAC a été déterminée en titrant les PNS. L'étalonnage a donné une variation d'environ 3 % par rapport à la molarité moyenne.

3.2.6 Micro-ultrafiltration et ultrafiltration analytique

La micro-ultrafiltration (μUF) et l'ultrafiltration analytique ont été effectuées sur les polymères

de départ afin de déterminer leur distribution de masses molaires. On a utilisé les membranes Centricon-3, 10, 30 et 100 de Amicon montées sur des cellules prêtes à l'emploi. La solution de polymère initiale avait une concentration d'environ 0,1 %. Les cellules ont été centrifugées à environ 4000 tours par minute. L'analyse des concentrations du filtrat et de la solution de départ s'est faite par spectrophotométrie U.V. On a constaté que la concentration du filtrat ne changeait pas avec le volume recueilli. Deux méthodes ont été utilisées pour la micro-ultrafiltration.

La première méthode, qu'on appellera méthode directe, consiste à faire la μ UF du polymère non séparé sur chacune des membranes et à analyser le filtrat. On peut connaître le pourcentage du produit passant la membrane en faisant le rapport des intensités des bandes U.V. du filtrat et de l'échantillon de départ. Il est cependant possible que cette façon de procéder engendre une erreur, car les coefficients d'extinction et la longueur d'onde d'absorption maximale diffèrent pour les monomères et les polymères. On peut calculer la distribution des masses molaires d'après les différences des pourcentages passant obtenus pour chaque membrane. Par exemple, la fraction du polymère qui est comprise entre 3 et 10 kD correspond à la différence entre ce qui passe la membrane 10 kD et ce qui passe la membrane 3 kD.

L'autre méthode utilisée, la méthode inversée, consiste à faire la μ UF du polymère non fractionné en commençant par la membrane de 100 kD. On analyse le filtrat, on le récupère pour le filtrer sur la membrane de 30 kD et ainsi de suite jusqu'à la membrane ayant les plus petits pores. La distribution de la masse molaire est calculée de la même façon que pour la méthode directe.

Pour déterminer le pourcentage de produit retenu sur une membrane de 300 kD, il a fallu utiliser l'ultrafiltration analytique puisque la membrane de 300 kD n'est pas disponible dans le format Centricon. Les séparations ont été faites sur une membrane XM300 de 25 mm d'Amicon en appliquant une pression d'azote d'environ 25 psi. La concentration initiale de la solution de

départ était aussi d'environ 0,1 %. Les valeurs présentées au prochain chapitre sont la moyenne des pourcentages obtenus lorsqu'on laissait écouler 5 ml et 10 ml (quasi-totalité) de la solution.

3.2.7 Osmométrie à membrane et diffusion de la lumière

Les mesures de pression osmotique pour obtenir la masse molaire en nombre des différentes fractions des polymères ont été effectuées sur un osmomètre à membrane modèle 4100 de Wescor. La membrane utilisée était du type SS0-57 (10 kD). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec un manomètre à eau AC-010 de la même compagnie. Les solutions de polymères ont été préparées dans du NaCl 0,01 M. Par ailleurs, on a constaté une dérive de la pression osmotique mesurée avec le temps. Ce phénomène était dû au fait qu'une partie des polymères traversaient la membrane de l'appareil. Pour corriger cette situation, on a décidé de prendre la valeur maximale de la pression osmotique. Nous avons obtenu des résultats reproductibles de cette façon.

Les mesures de diffusion de la lumière ont été effectuées d'un appareil Dawn modèle F de la compagnie Wyatt Technology. Cet appareil mesure la lumière diffusée à 18 angles de façon simultanée. Pour chacune des fractions étudiées, les mesures ont été faites à quatre concentrations. Le traitement de Zimm a été réalisé à l'aide du logiciel Aurora de Wyatt. Pour calculer les masses molaires en poids, nous avons utilisé les valeurs de dn/dc de Piotte (16).

3.2.8 Analyses spectroscopiques

Tous les spectres U.V. ont été pris dans de l'eau désionisée avec un spectrophotomètre U.V. a réseau de diodes 8452A de Hewlett-Packard. La cellule avait un parcours optique de 1 cm.

Les spectres infrarouges des PMS ont été enregistrés sur un spectromètre FTIR Perkin-Elmer série 1600 pour chaque échantillon. Environ 1 mg de produit a été broyé avec 100 mg de KBr.

Ce mélange a été pressé pour former une pastille transparente.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Brüker AC-300F. Les échantillons pour le ^{13}C avaient une concentration d'environ 25 % de solide dans le D_2O et ceux pour le ^1H avaient une concentration d'environ 5 %.

La diffraction des rayons X a été effectuée sur un appareil Rigaku modèle D max/B muni d'une source de Cu, $\text{K}\alpha$ et d'un filtre de Ni sans monochromateur. Les spectres ont été enregistrés à raison de 1 degré par minute à des angles 2θ de 5 degrés à 80 degrés.

3.2.9 Analyse thermique

Les thermogrammes représentant la perte de masse en fonction de la température ont été enregistrés avec un appareil Perkin-Elmer TGS-2 sous débit d'air de 50 ml/min à une vitesse de 10°C par minute. Entre 10 et 15 mg de produit étaient utilisés.

Les essais de calorimétrie différentielle à balayage ont été faits sur un appareil Perkin-Elmer DSC 7. La montée de température s'est effectuée de 25°C à 350°C à une vitesse de 10°C par minute. Entre 10 et 15 mg de produit étaient utilisés.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS

Ce chapitre rassemble les résultats de la caractérisation des superplastifiants polynaphtalène sulfonate (PNS) et polyméla mine sulfonate (PMS). Les points principaux que l'on désire préciser sont les caractéristiques chimiques et structurales de ces polymères, ainsi que leur distribution de masse molaire. On cherchera de plus à mettre en évidence les distinctions existant entre les fractions de différentes masses pour chacun des polymères. Ces fractions ont été obtenues par ultrafiltration préparative à partir de 224 g de PNS et de 229 g de PMS. Les masses obtenues pour chacune des fractions sont présentées au tableau 4.1.

Tableau 4.1 Masses de PNS et PMS obtenues par ultrafiltration préparative

Fraction (kD)	Masse PNS (g)	Masse PMS (g)
< 3 (1°)	50,8	66,9
< 3 (2°)	25,2	5,9
< 3 (3°)	9,4	2,6
3-30	24,3	18,4
30-100	20,1	18,2
> 100	57,9	-----
100-300	-----	20,5
> 300	-----	16,4 *

* Il y a eu un bris de tube lors de cette séparation et des pertes de produit sont survenues.

Plusieurs fractions passant la membrane de 3 kD ont été recueillies. La première fraction est composée des quatre premiers litres passant la membrane, la deuxième, des quatre litres suivants et la troisième, des huit derniers litres recueillis. À moins d'indications contraires, la fraction < 3 kD dans les tableaux suivants est la troisième.

4.1 Chromatographie liquide à haute performance

Les chromatogrammes des PNS présentés à la figure 4.1 ont été effectués par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) par pairage d'ions selon la méthode développée par Piotte (16). Les chromatogrammes ont été enregistrés pour le PNS non fractionné et pour chacune de ses fractions. La figure 4.1a montre le chromatogramme du PNS non fractionné. Les figures 4.1b et c montrent les chromatogrammes des première et deuxième fractions recueillies sur la membrane de 3 kD lors de l'ultrafiltration préparative. On remarque la présence d'un pic de grande intensité au début du chromatogramme. Piotte (16) a démontré que ce pic correspondait aux monomères présents dans le polymère. Les chromatogrammes des quatre fractions séparées de PNS qui font l'objet d'une caractérisation extensive sont présentés aux figures 4.1d à 4.1g. Piotte (16) a attribué les pics bien résolus à des oligomères linéaires et a également suggéré que l'ordre d'apparition de ces pics était égal au degré de polymérisation des oligomères. Le massif terminal serait, quant à lui, dû à des polymères de plus grande masse molaire vraisemblablement ramifiés. On observe d'ailleurs une variation des temps de rétention de ce massif en fonction de la masse molaire des fractions. Le temps au maximum du massif est de 38,6 minutes pour le PNS non fractionné et respectivement 33,9, 35,9, 37,7 et 39,0 minutes pour les fractions < 3 kD, 3-30 kD, 30-100 kD et > 100 kD.

La figure 4.2a présente le chromatogramme de la PMS non fractionnée. Les figures 4.2b et c montrent les chromatogrammes obtenus pour les premières fractions de PMS passant 3 kD. Les chromatogrammes des fractions solubles utilisées pour les expériences décrites plus loin sont présentés aux figures 4.2d à 4.2f.

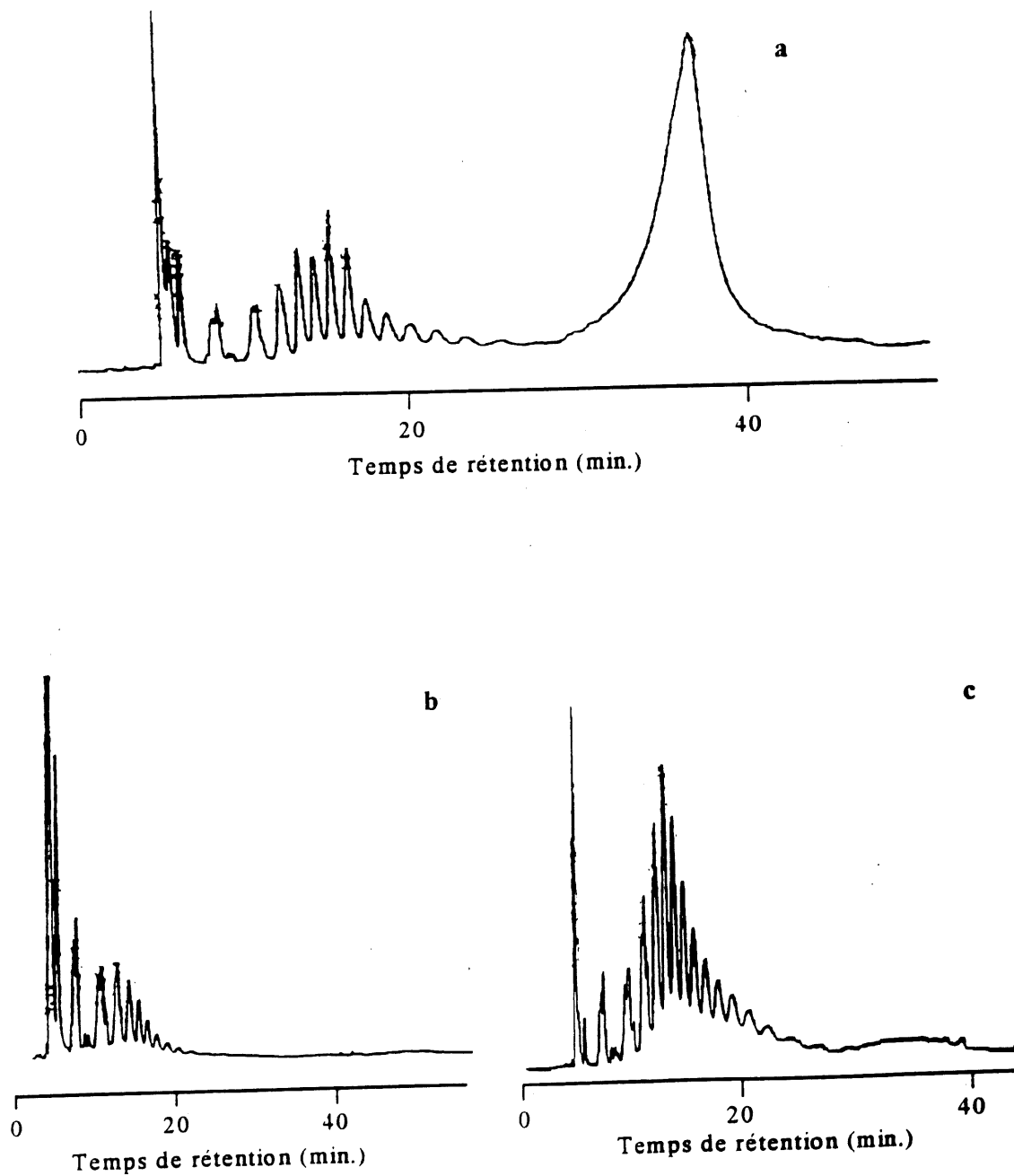


Figure 4.1 Chromatogrammes des PNS a) non fractionné; b) < 3 kD (1°);
c) < 3 kD (2°)

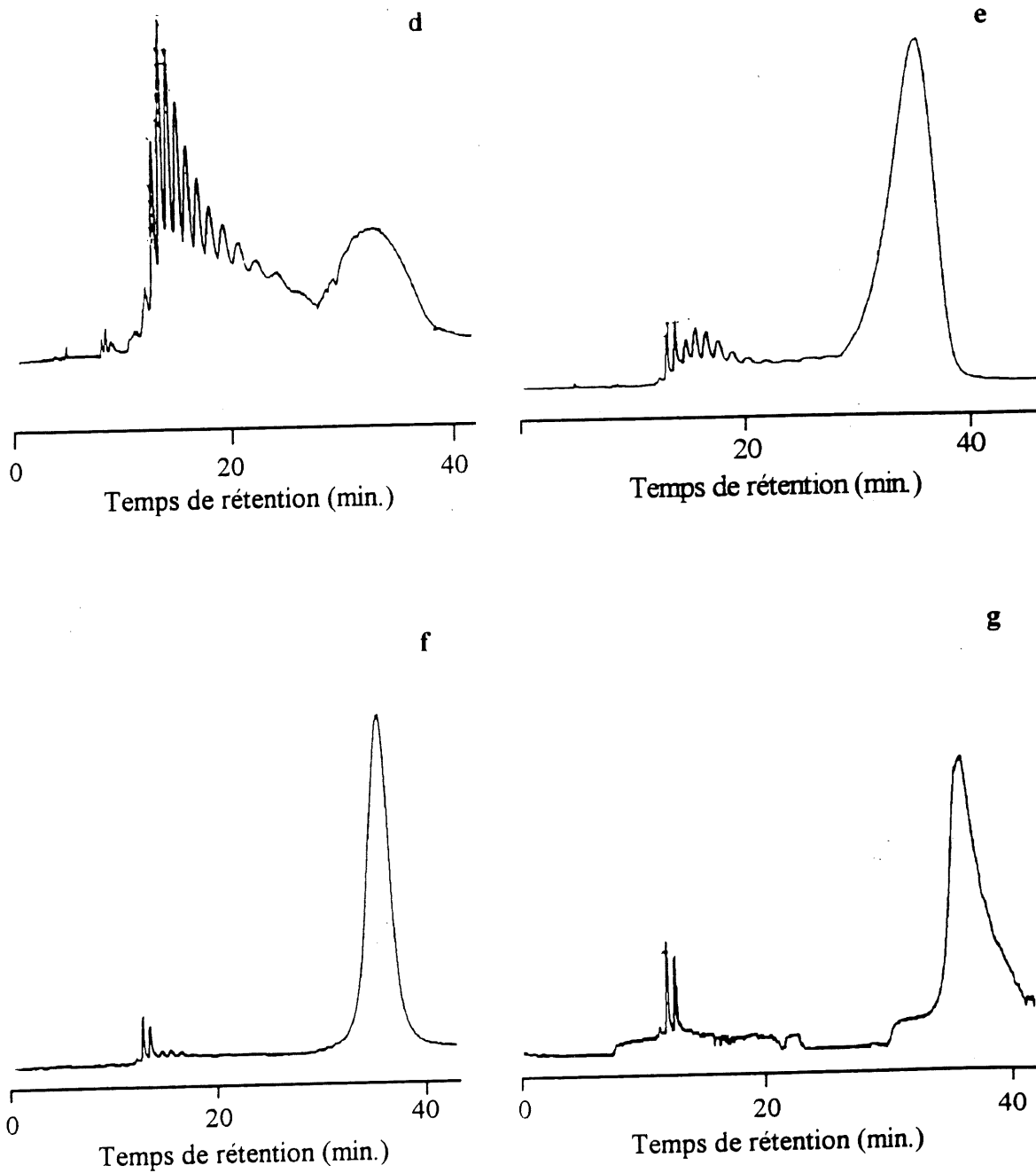


Figure 4.1 Chromatogrammes des PNS d) < 3 kD (3°); e) 3-30 kD; f) 30-100 kD; g) > 100 kD

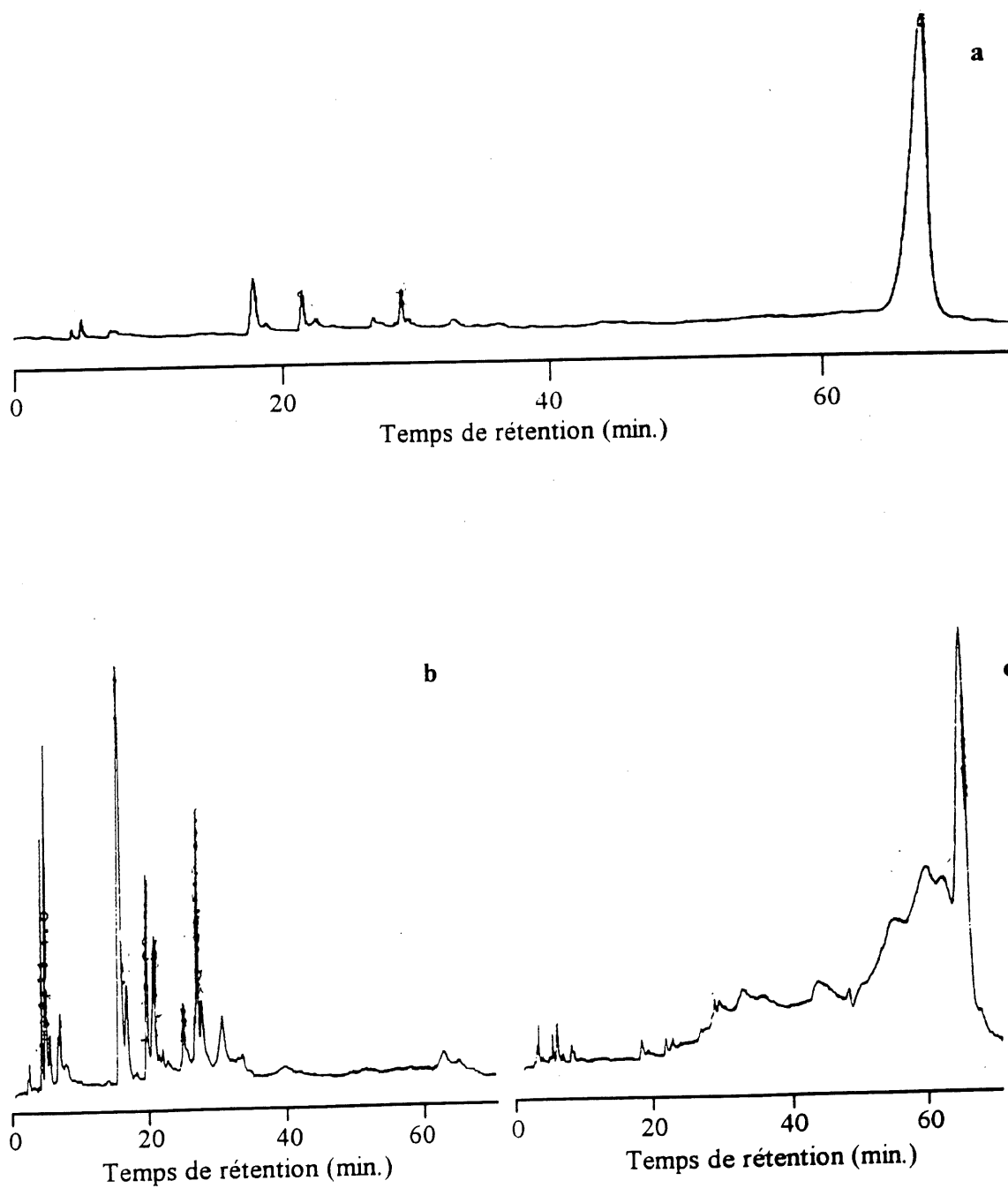


Figure 4.2 Chromatogrammes des PMS a) non fractionnée; b) < 3 kD (1°); c) < 3 kD (2°)

On constate qu'il y a plusieurs pics entre 2 et 35 minutes pour la première fraction ce qui indique la présence d'une quantité importante de diverses petites molécules. Sur le chromatogramme de la deuxième fraction, ces mêmes pics ont diminué considérablement en importance et un massif est apparu entre 50 et 67 minutes.

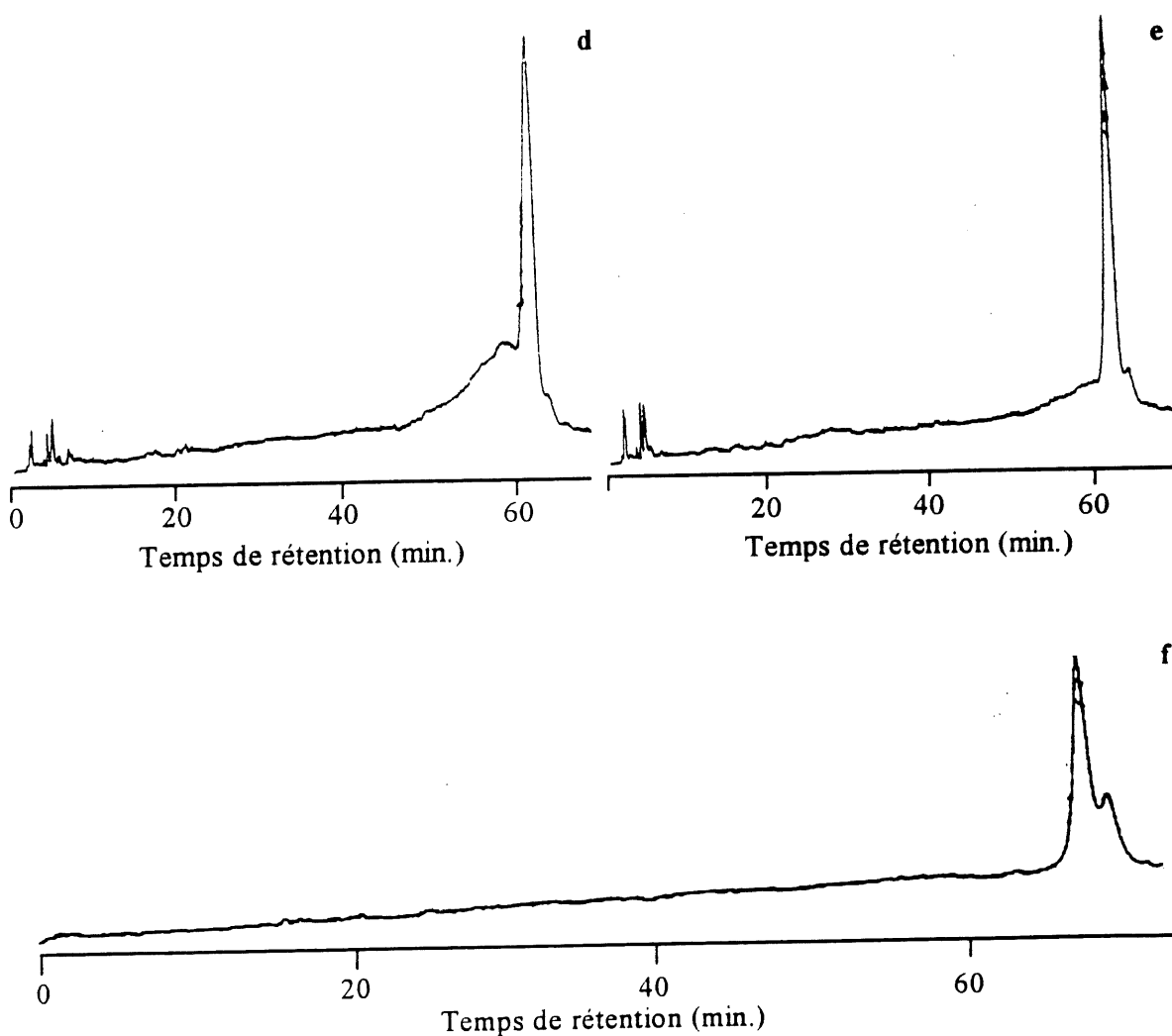


Figure 4.2 Chromatogrammes des PMS d) < 3 kD (3°); e) 3-30 kD; f) 30-100 kD

On remarque que l'importance relative des pics bien résolus aux faibles temps de rétention par rapport au massif diminue avec l'augmentation de la masse molaire des PMS. La fraction de PMS 30-100 kD donne un chromatogramme où les polymères sont détectés en un seul massif. Comme dans le cas des PNS, on observe une évolution des temps de rétention du massif terminal en fonction de la masse molaire.

Les chromatogrammes des PMS apportent cependant moins d'informations que ceux des PNS. Il est vraisemblable que seul les petites molécules comme les monomères, les dimères et oligomères de faibles masses soient séparées sur la colonne utilisée; les polymères de masses élevées ont vraisemblablement la même rétention. Plusieurs essais pour séparer les polymères du massif terminal ont été tentés à l'aide de différentes programmations, mais sans succès. Étant donné la faible solubilité des superplastifiants dans les solvants organiques, il serait difficile de remplacer les éluants pour la chromatographie.

4.2 Micro-ultrafiltration et ultrafiltration analytique

On a utilisé la micro-ultrafiltration (membranes de 3, 10, 30 et 100 kD) et l'ultrafiltration analytique (membrane de 300 kD) dans le but de déterminer la distribution des masses molaires des superplastifiants. Le tableau 4.2 présente, pour les PNS, les pourcentages passant chaque membrane obtenus selon les deux protocoles tels que décrits dans la section expérimentale.

On constate que les pourcentages déterminés par les deux méthodes concordent bien. En micro-ultrafiltration, des essais ont montré que le pourcentage passant varie peu en fonction du volume de filtrat. Les données pour la membrane de 300 kD sont des moyennes obtenues par ultrafiltration analytique.

La figure 4.3 présente la distribution des masses molaires des PNS. On remarque que plus du quart de la masse est représentée par les oligomères passant 3 kD. Il est intéressant de constater

que les fractions 3-10 et 10-30 kD ne représentent qu'environ 5 % de la masse totale. Les polymères de masse molaire plus élevée constituent une bonne partie de la distribution molaire avec plus de 35 % entre 100 et 300 kD. Cependant, seulement une faible partie du produit est retenu sur 300 kD.

Tableau 4.2 Pourcentage passant des PNS pour la micro-ultrafiltration dans l'eau pure

Membrane (kD)	Méthode directe % passant	Méthode inversée % passant
3	26	24
10	30	29
30	32	31
100	62	64
300 *	97	-----

* Fait par ultrafiltration analytique

Évidemment, les deux méthodes d'ultrafiltration sont très différentes dû à plusieurs paramètres, notamment la pression. Elles devraient donc être utilisées davantage comme outil de comparaison que comme une façon rigoureuse de déterminer la distribution des masses molaires de polymères.

Des expériences similaires ont été réalisées dans notre laboratoire par Otis (44) sur les PMS. La distribution des masses molaires déterminée par la micro-ultrafiltration dans l'eau pure est reportée à la figure 4.4. On constate que de façon similaire aux PNS, les PMS ne contiennent qu'une faible partie de molécules dont la masse molaire est comprise entre 3-10 ou 10-30 kD. Contrairement aux PNS, ils sont constitués de plus de polymères de haute masse molaire et de peu de matériel passant 3 kD.

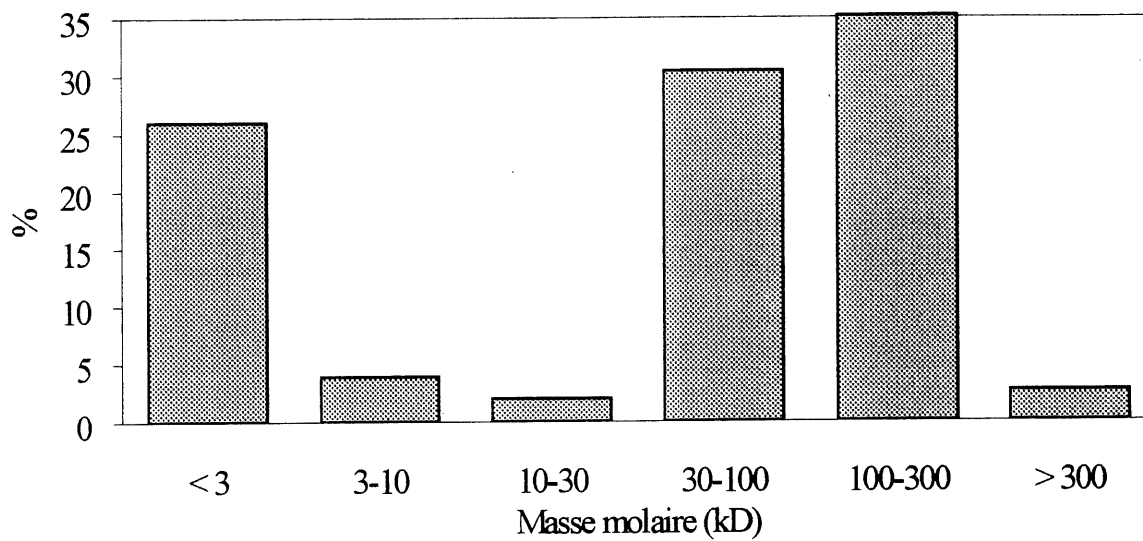


Figure 4.3 Distribution des masses molaires des PNS

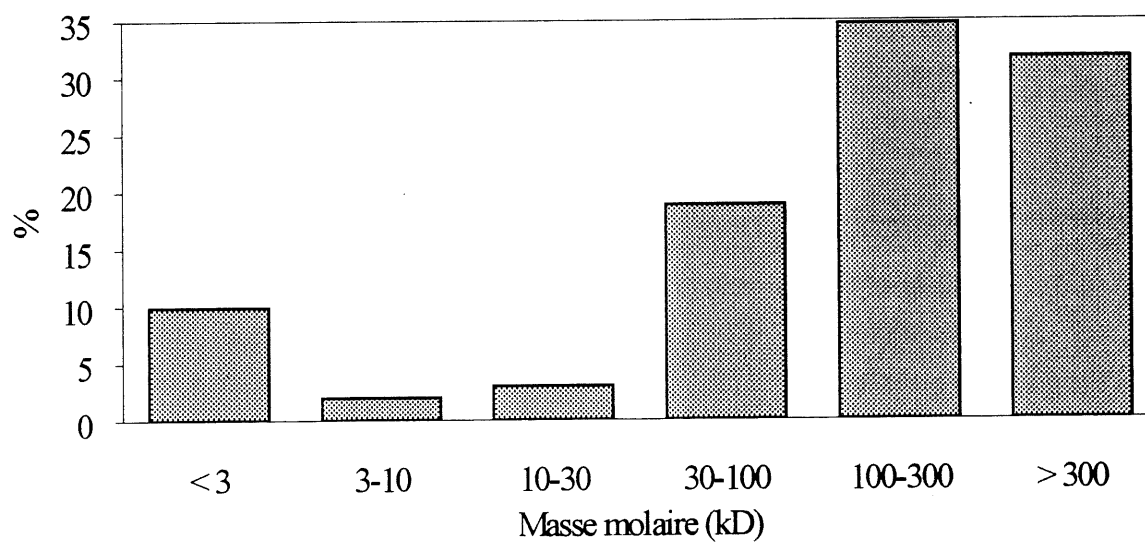


Figure 4.4 Distribution des masses molaires des PMS

4.3 Osmométrie à membrane et diffusion de la lumière

Les résultats précédents nous ont donné une bonne indication de la distribution des masses molaires des superplastifiants. La section qui suit porte sur la caractérisation plus spécifique des masses molaires moyennes en nombre et en poids des différentes fractions de polymères.

Des mesures de pression osmotique ont été utilisées afin de déterminer la masse molaire moyenne en nombre des différentes fractions. Les figures 4.5 et 4.6 montrent des relations quasi-linéaires de π/RTc en fonction de la concentration pour les PNS et les PMS respectivement en présence d'électrolyte support NaCl 0,01 M. La masse molaire est déterminée par l'inverse de l'ordonnée à l'origine. Les essais n'ont pu être réalisés sur les PMS 100-300 et > 300 kD, car ces fractions n'étaient pas suffisamment solubles aux concentrations de travail.

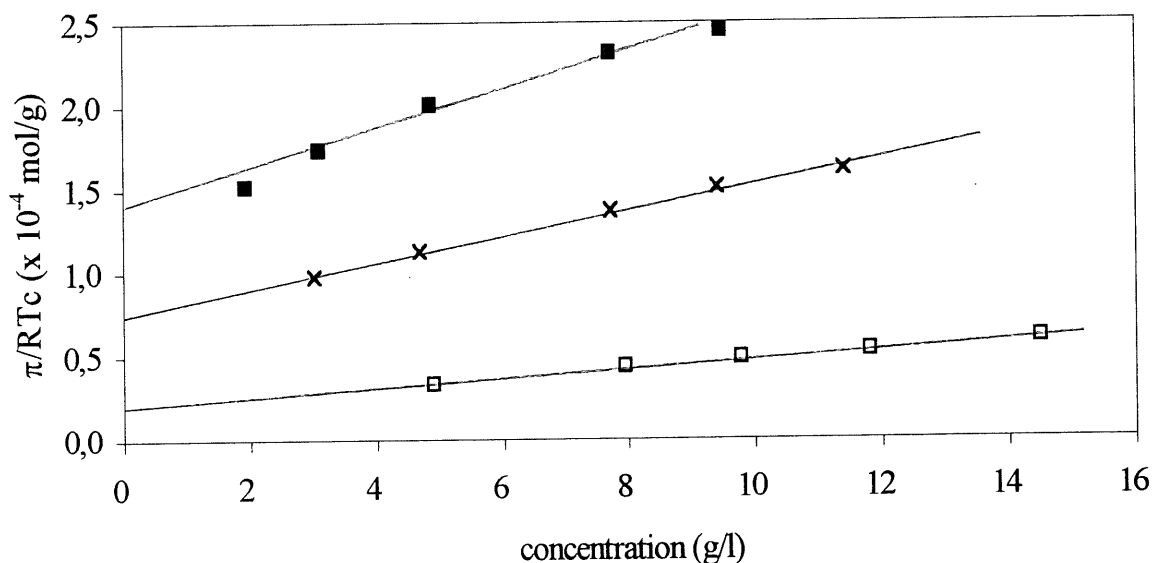


Figure 4.5 Résultats d'osmométrie des PNS ■ 3-30 kD; X 30-100 kD; □ > 100 kD

Les résultats pour les fractions 3-30 kD sont moins linéaires que pour les autres fractions; ils ont une forme plus arrondie. On a constaté qu'une partie des polymères passait à travers la membrane (10 kD) et que l'effet était accentué quand on augmentait la concentration ce qui peut expliquer l'allure arrondie des droites. Les essais réalisés sur le PNS et la PMS avant séparation n'ont pas donné des droites, probablement dû à la grande quantité de matériel traversant la membrane.

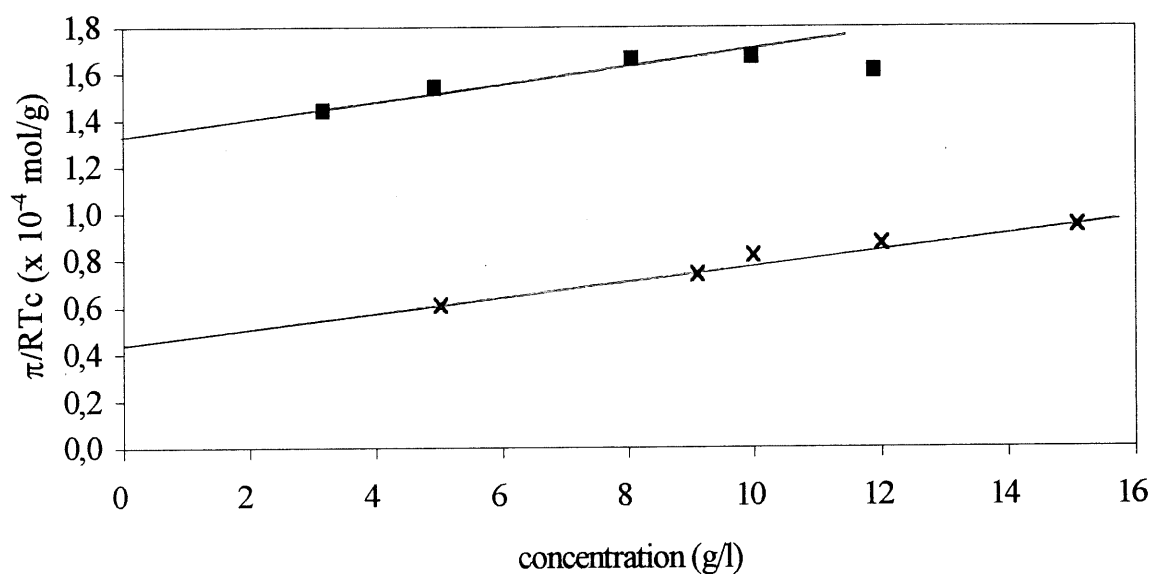


Figure 4.6 Résultats d'osmométrie des PMS ■ 3-30 kD; X 30-100 kD

Les masses molaires moyennes en nombre pour les fractions analysées de chacun des polymères sont présentées au tableau 4.3 avec le degré de polymérisation (dp) approximatif.

Les résultats suggèrent, comme pour la micro-ultrafiltration, que la PMS contient plus de polymères de haute masse que le PNS. Les valeurs obtenues pour les PNS correspondent assez bien à celles obtenues par Piotte et al. (22) par ultrafiltration.

Les masses molaires moyennes en poids ont été déterminées par diffusion de la lumière pour

deux fractions de PNS soit les fractions 3-30 kD et > 100 kD. Les résultats sont présentés au tableau 4.4. Selon ces résultats et ceux du tableau 4.3, la polydispersité des fractions, représentée par l'indice de polydispersité ($I_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$), apparaît assez importante.

Tableau 4.3 Masse molaire moyenne en nombre des PNS et PMS

Fraction	PNS	PNS	PMS	PMS
(kD)	\overline{M}_n (g/mol)	dp	\overline{M}_n (g/mol)	dp
3-30	7400 ± 400	30	7600 ± 200	27
30-100	13200 ± 400	54	22000 ± 1000	77
> 100	47000 ± 2000	193	insoluble	---

Tableau 4.4 Masse molaire moyenne en poids des PNS

Fraction	\overline{M}_w	I_p	dp
(kD)	(g/mol)		
3-30	51000	7	210
> 100	194000	5	800

4.4 Analyse chimique élémentaire et pourcentage d'eau

L'analyse chimique élémentaire peut nous renseigner sur certaines caractéristiques importantes des différentes fractions des superplastifiants. Les points qui nous intéressent davantage sont le

degré de sulfonation des différentes fractions dans les cas du PNS et de la PMS ainsi que la quantité d'oxygène (liens éther) présente dans les PMS.

Le tableau 4.5 montre les résultats de l'analyse des différents éléments des fractions des PNS. Il est à noter que le pourcentage d'oxygène a été estimé d'après le pourcentage de soufre et celui de l'hydrogène a été évalué d'après le pourcentage de carbone, en considérant que le nombre de moles d'hydrogène est égal à 7/11 du nombre de moles de carbone, selon la formule théorique du PNS. Cette dernière hypothèse peut évidemment occasionner une erreur significative dans le cas où les polymères posséderaient des groupements CH_2 ou CH_3 en excès. Le bilan de masse donne environ 100 % pour les diverses fractions, sauf pour la fraction < 3 kD où il est de 102 %; ceci est satisfaisant et confirme que les hypothèses concernant l'oxygène et l'hydrogène sont justifiées. Néanmoins, nous nous intéressons plus particulièrement aux charges, soit à la comparaison de l'évolution des rapports S/Na et C/S pour chaque fraction.

Tableau 4.5 Analyse chimique élémentaire et pourcentage d'eau pour les PNS

Fraction (kD)	Na (%)	S (%)	C (%)	H* (%)	O* (%)	H ₂ O (%)	Bilan (%)
< 3 (1°)	23,5	21,1	-----	-----	-----	-----	-----
< 3 (2°)	9,9	14,0	-----	-----	-----	-----	-----
< 3 (3°)	8,0	11,1	56,1	3,0	16,6	7,7	102,5
3-30	7,6	10,7	57,3	3,0	16,1	5,7	100,4
30-100	7,4	10,7	56,5	3,0	16,1	6,0	99,7
> 100	6,5	10,1	62,4	3,3	15,1	2,9	100,3
total	12,7	13,8	-----	-----	-----	0	-----

* Ces pourcentages ne comprennent pas l'eau

L'analyse chimique élémentaire démontre clairement que le rapport C/S augmente avec l'augmentation de la masse molaire (tableau 4.6). Ceci indique que les unités naphtalène sont en moyenne moins sulfonées dans les polymères de haute masse molaire. Les variations observées dépassent largement les erreurs expérimentales. Ces résultats concordent avec ceux de Piotte (16) qui a démontré par chromatographie liquide à haute performance qu'il y a présence de naphtalène non sulfoné dans le produit de départ de la polycondensation (acide β -naphtalènesulfonique). Piotte avait également souligné que les groupements sulfonates désactivent le naphtalène face à une attaque électrophile. On pense que les unités naphtalène non sulfonées sont plus réactives vis-à-vis la polycondensation et introduisent plus de points de ramification, ce qui donne des polymères de plus grande masse et explique bien la tendance du rapport C/S.

Tableau 4.6 Rapports molaires des éléments dans les PNS

Fraction (kD)	S/Na	C/S
théorique	1,00	11,0
< 3 (1°)	0,65	-----
< 3 (2°)	1,12	-----
< 3 (3°)	1,00	13,9
3-30	1,01	14,3
30-100	1,04	14,1
> 100	1,11	16,4
total	0,78	-----

On remarque également que le rapport S/Na augmente avec l'augmentation de la masse

molaire. Le tableau 4.7 présente les pH mesurés des différentes fractions à une concentration d'environ 30 %. On observe que les valeurs ne sont pas uniformes. En effet, les premières fractions < 3 kD contenant les monomères ont donné des pH alcalins alors que les fractions contenant les polymères ont donné des pH légèrement acides.

Tableau 4.7 pH mesurés pour les fractions de PNS après neutralisation

Fraction (kD)	pH
< 3 (1 ^e)	8,07
< 3 (2 ^e)	9,32
< 3 (3 ^e)	9,48
3-30	5,51
30-100	5,72
> 100	5,16

Le tableau 4.8 montre les résultats de l'analyse chimique élémentaire des PMS. Toutes les valeurs proviennent de l'analyse contrairement aux PNS où les valeurs pour H et O étaient déduites selon certaines hypothèses. On peut remarquer que les PMS contiennent beaucoup moins d'eau que les PNS. Les bilans de masse de l'analyse n'arrivent cependant pas à 100 %.

Le tableau 4.9 présente les rapports S/Na , N/S et O/S pour les différentes fractions. On remarque que, tout comme pour les PNS, le rapport S/Na pour les PMS augmente avec un accroissement de la masse molaire.

Également, on constate que le rapport N/S augmente avec l'augmentation de la masse molaire.

Ceci signifie que les PMS de haute masse molaire sont moins sulfonées pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cas des PNS.

Tableau 4.8 Analyse chimique élémentaire et pourcentage d'eau pour les PMS

Fraction (kD)	Na (%)	S (%)	C (%)	H* (%)	O* (%)	N (%)	H ₂ O (%)	Bilan (%)
< 3 (1°)	14,1	18,1	-----	-----	-----	13,7	-----	-----
< 3 (2°)	10,3	13,3	-----	-----	-----	23,4	-----	-----
< 3 (3°)	9,9	11,5	20,8	3,8	28,9	27,1	0,7	102,7
3-30	7,4	10,1	25,1	2,9	22,7	32,5	1,5	102,2
30-100	6,6	9,2	26,2	3,4	22,0	33,8	0,6	101,8
100-300	6,4	9,2	24,9	3,8	16,7	33,5	0,7	95,1
> 300	6,0	8,0	24,5	4,2	18,5	35,8	0,5	97,5
total	9,3	12,4	22,0	3,5	26,7	25,5	2,3	101,7

* Ces pourcentages ne comprennent pas l'eau

On observe également que le rapport O/S est assez constant, sauf pour la fraction 100-300 kD. Néanmoins, il est clair qu'il y a plus de trois atomes d'oxygène par atome de soufre dans chacune des fractions. L'oxygène présent ne se retrouve donc pas uniquement sous forme de groupements sulfonates. La présence de liens éther dans la structure des PMS est ainsi possible et même fort probable. Par ailleurs, le rapport O/S pour chacune des différentes fractions est plus élevé que le rapport théorique pour une unité mélamine monosulfonée contenant des liens diméthylène éthers (O/S=4) ou n'en contenant aucun (O/S=3). En plus des liens éther, il peut y avoir présence de groupements méthylols.

Tableau 4.9 Rapports molaires des éléments dans les PMS

Fraction (kD)	S/Na	O/S	N/S
théorique	1,00	3 ou 4	6
< 3 (1°)	0,92	-----	1,7
< 3 (2°)	0,93	-----	4,0
< 3 (3°)	0,83	5,0	5,4
3-30	0,98	4,5	7,3
30-100	1,01	4,8	8,4
100-300	1,03	3,6	8,3
> 300	0,96	4,6	10,2
total	0,96	4,3	4,7

4.5 Titrages acide-base

Les titrages acide-base peuvent apporter de l'information notamment sur la constante d'acidité apparente des polyélectrolytes et sur le nombre de groupements acides ou basiques portés par ces polymères (dans le cas présent, les sulfonates). Puisque le produit de départ et les différentes fractions issues de l'ultrafiltration sont déjà neutralisées, du moins en partie, il est nécessaire d'échanger tous les cations par des ions H^+ pour obtenir des résultats quantitatifs des courbes de titrage.

La figure 4.7 montre la courbe de titrage par le NaOH 0,1 N du PNS 3-30 kD acidifié. La courbe de titrage est typique de celle du titrage d'un acide fort par une base forte. Le PNS se comporte donc comme un acide fort en solution et on ne peut pas déterminer une constante

d'acidité apparente par un simple titrage en milieu aqueux. Les titrages des autres fractions ont donné des courbes d'allure similaire. En supposant que tous les protons sont associés à des groupements sulfonates, on peut facilement calculer la concentration de ceux-ci. Ces résultats seront présentés au tableau 4.11 dans la prochaine section.

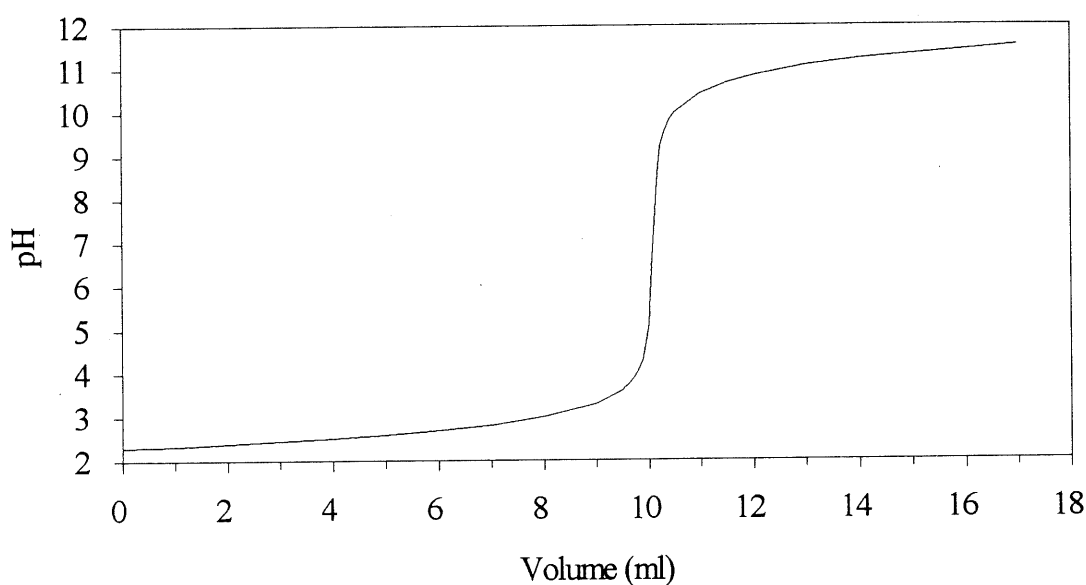


Figure 4.7 Titrage par NaOH 0,1 N du PNS 3-30 kD acidifié

La figure 4.8 montre les courbes de titrage par NaOH des PMS acidifiées. Les résultats expérimentaux obtenus de ces courbes, soit les volumes de NaOH 0,1 N aux différents points d'équivalence et les valeurs du pH aux points milieu entre les points d'équivalence sont présentés au tableau 4.10. L'aspect de ces courbes diffère de celui rencontré pour les PNS. En effet, on constate que le point de virage est moins abrupt. À première vue, on peut penser que la PMS se comporte comme un acide faible; en examinant la figure 4.9, on remarque qu'il y a deux pics sur la courbe de la dérivée en fonction du volume. Le nombre de groupements acides est présenté au tableau 4.12 de la prochaine section.

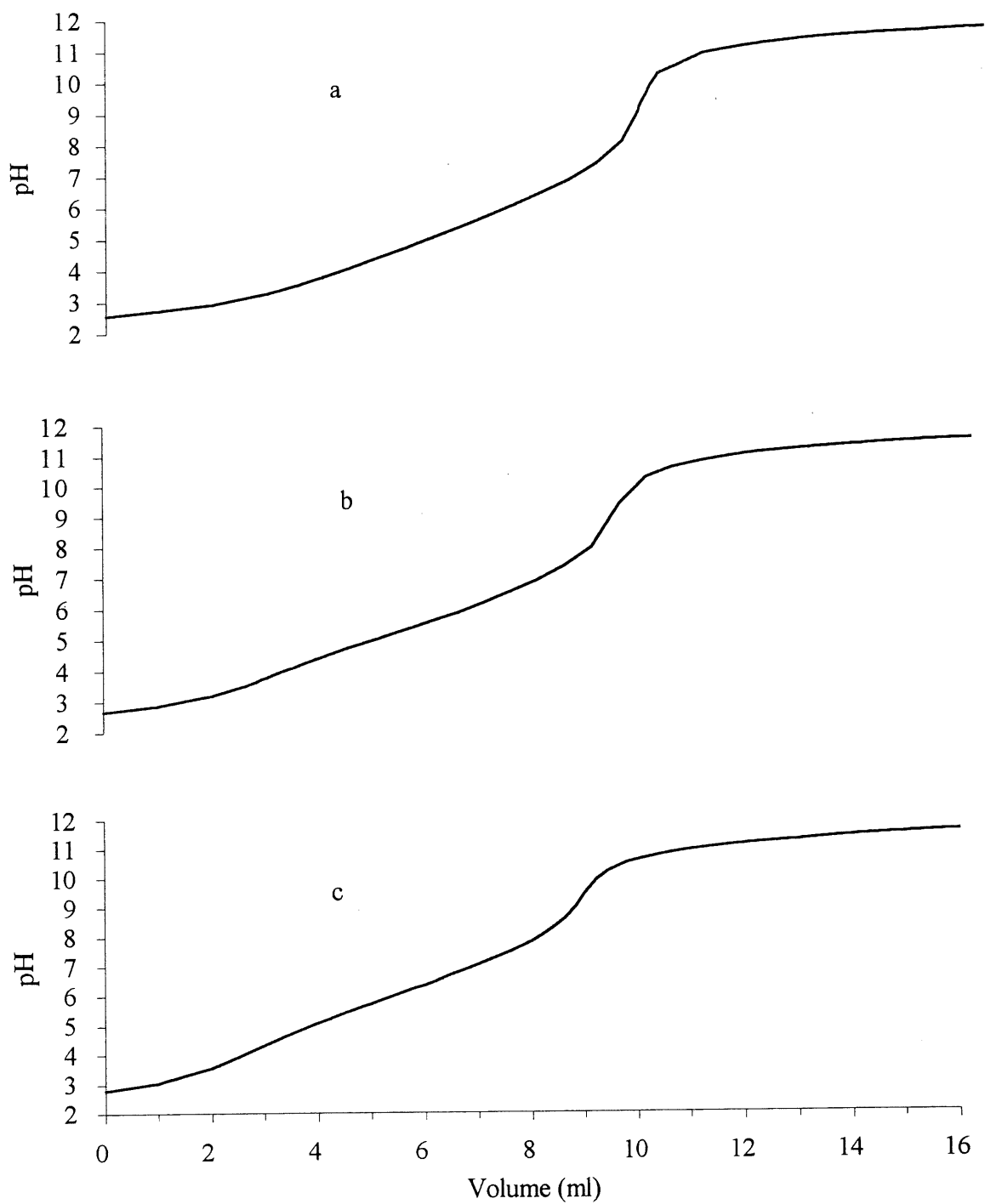


Figure 4.8 Titrages par NaOH 0,1 N des PMS a) < 3 kD; b) 3-30 kD; c) 30-100 kD

Tableau 4.10 Paramètres expérimentaux des titrages des PMS par NaOH 0,1 N

Fraction (kD)	Masse (g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	pH _{1/2}
< 3	0,3016	-----	9,8	-----
3-30	0,3032	3,0	9,4	5,77
30-100	0,3084	2,75	8,9	6,45

Il est possible qu'une partie des atomes d'azote des PMS soient protonés par échange avec les groupements d'acide sulfonique (plus acides) et que le titrage de ces deux groupements donne ainsi deux points de virage. La présence de deux points de virage est davantage marquée avec l'augmentation de la masse molaire.

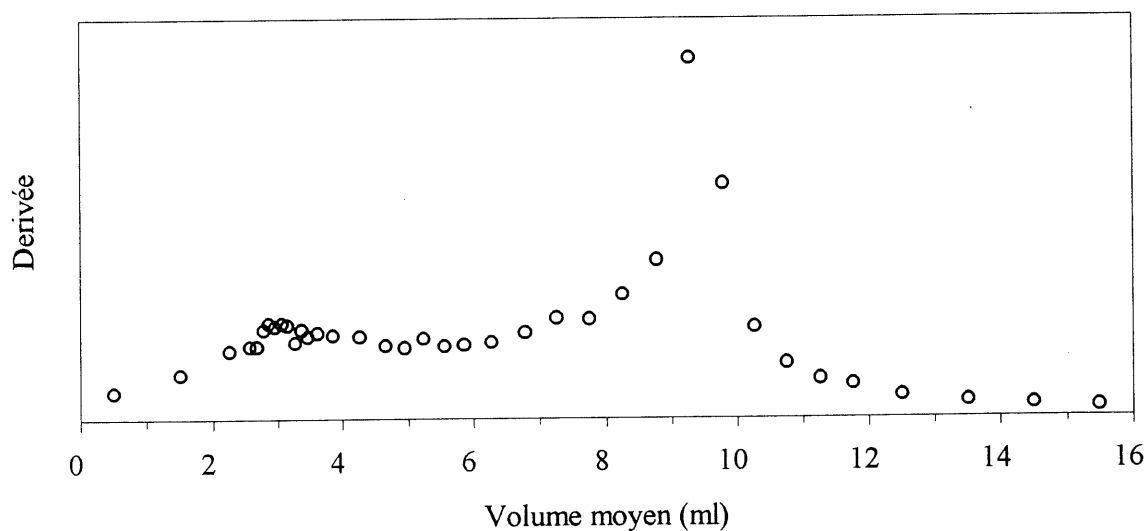


Figure 4.9 Dérivée de la courbe de titrage de la PMS 3-30 kD acidifiée

4.6 Titrages colloïdaux

Les titrages colloïdaux des charges ioniques sur les polymères ont été effectués pour les différentes fractions de PNS et de PMS. La figure 4.10 montre la courbe de titrage du PNS 30-100 kD par la triéthylènetétraamine tétrahydrochlorée (TETA). Les courbes des diverses fractions se ressemblent, mais les points de virage sont moins bien définis pour les fractions de faible masse molaire. Les résultats de ces titrages sont présentés au tableau 4.11. Le nombre de charges a été exprimé en nombre de groupements sulfonates pour les PNS et comparé aux résultats de l'analyse des éléments et des titrages acide-base.

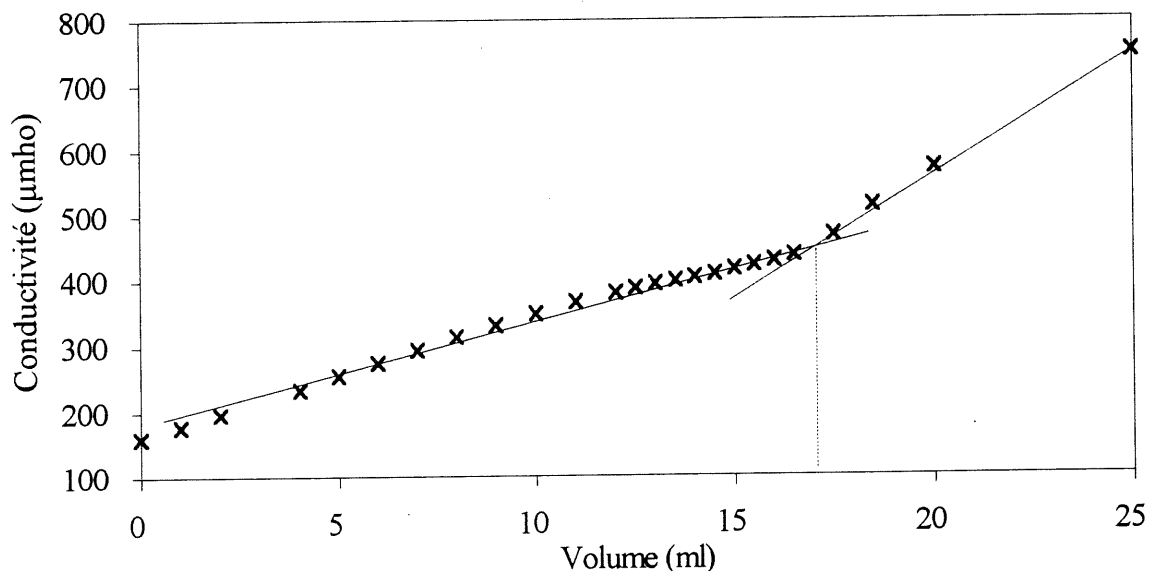


Figure 4.10 Titrage conductométrique colloïdal du PNS 30-100 kD par la TETA

La figure 4.11 montre la courbe de titrage de la PMS 30-100 kD par le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) (PDAC). Tout comme pour les PNS, les courbes de titrage des diverses fractions sont similaires, mais les points de virage sont moins évidents pour les fractions de basse masse molaire.

Tableau 4.11 Nombre de groupements sulfonates dans les PNS

Fraction (kD)	analyse élémentaire (mol SO ₃ ⁻ /kg) ± 0,08	titrage acide-base (mol SO ₃ ⁻ /kg) ± 0,10	titrage colloïdal (mol SO ₃ ⁻ /kg) ± 0,10
< 3	3,76	3,53	3,73
3-30	3,55	3,48	3,78
30-100	3,56	3,48	3,55
> 100	3,25	3,06	3,26

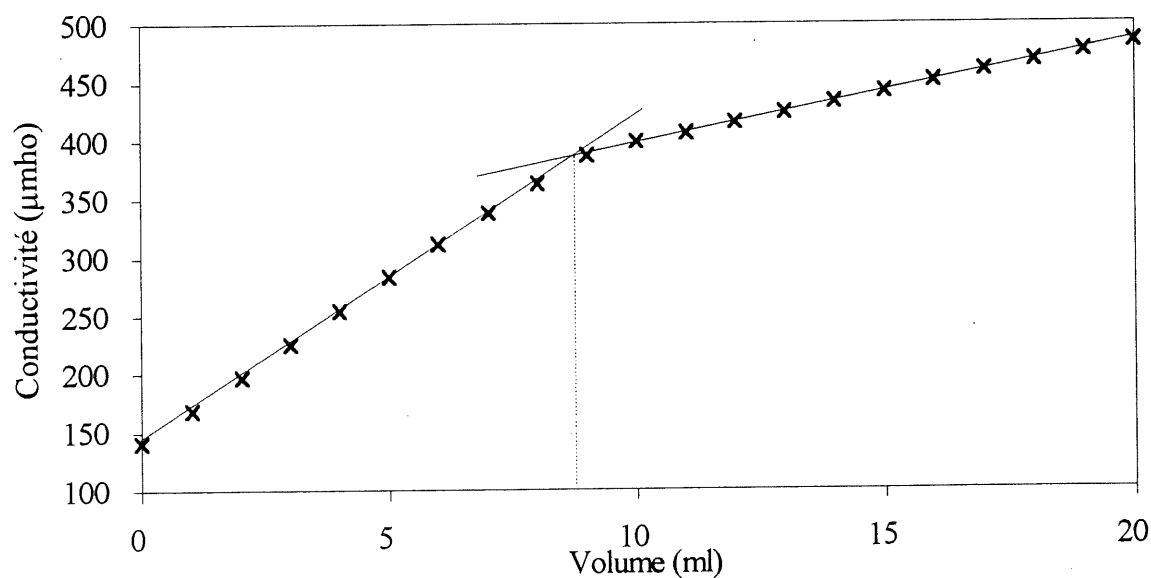


Figure 4.11 Titration conductométrique colloïdale de la PMS 30-100 kD par le PDAC

Comme au tableau 4.11 pour les PNS, le tableau 4.12 présente le nombre de groupements sulfonates des PMS calculés d'après l'analyse chimique, les titrages acide-base et les titrages

colloïdaux par le PDAC. Les trois méthodes démontrent clairement que le degré de sulfonation diminue avec l'augmentation de la masse molaire pour les PNS et les PMS.

Tableau 4.12 Nombre de groupements sulfonates dans les PMS

Fraction (kD)	analyse élémentaire (mol SO ₃ ⁻ /kg) ± 0,08	titrage acide-base (mol SO ₃ ⁻ /kg) ± 0,10	titrage colloïdal (mol SO ₃ ⁻ /kg) ± 0,10
< 3	3,59	3,26	2,49
3-30	3,16	3,10	2,45
30-100	2,87	2,89	2,77
100-300	2,87	---	---

4.7 Spectrophotométrie ultraviolet-visible

Le spectre ultraviolet-visible des PNS comporte trois bandes d'absorption soit à $\lambda_1=232$ nm, $\lambda_2=296$ nm et $\lambda_3=330$ nm. Ces maxima sont légèrement déplacés à $\lambda_1=230$ nm, $\lambda_2=298$ nm et $\lambda_3=328$ nm pour la fraction > 100 kD. La première bande correspond à une transition permise alors que les deuxième et troisième bandes correspondent à des transitions interdites par la symétrie (45). Le spectre U.V. des PMS ne comporte qu'un seul maximum d'absorption à 220 nm.

4.7.1 Effet du pH

Comme le montre la figure 4.12, le spectre U.V. des PNS n'est pas affecté de façon significative

par le pH. La fraction 3-30 kD est présentée ici, mais le comportement est le même pour toutes les fractions.

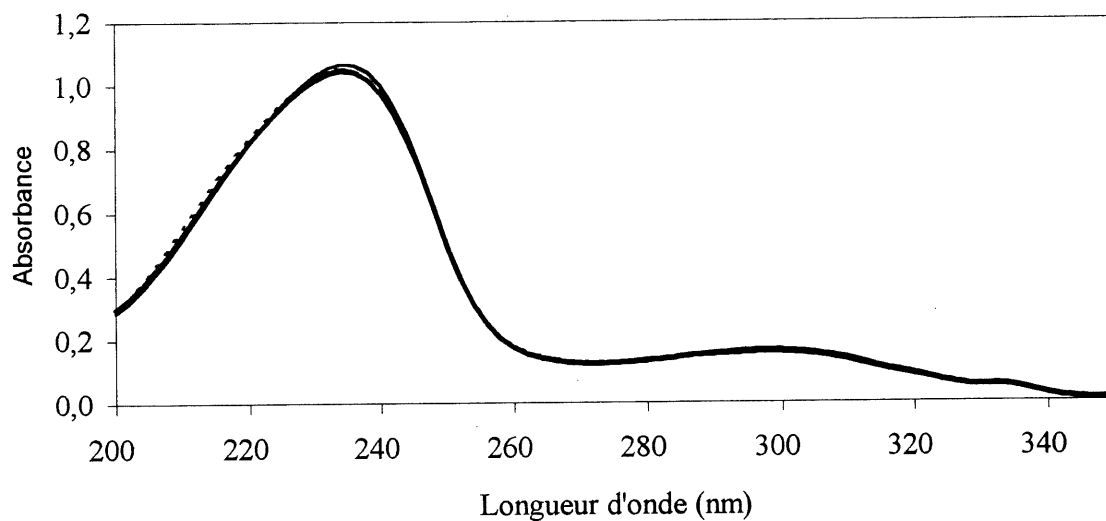


Figure 4.12 Spectres U.V. des PNS de la fraction 3-30 kD — pH 4; — pH 7; pH 10

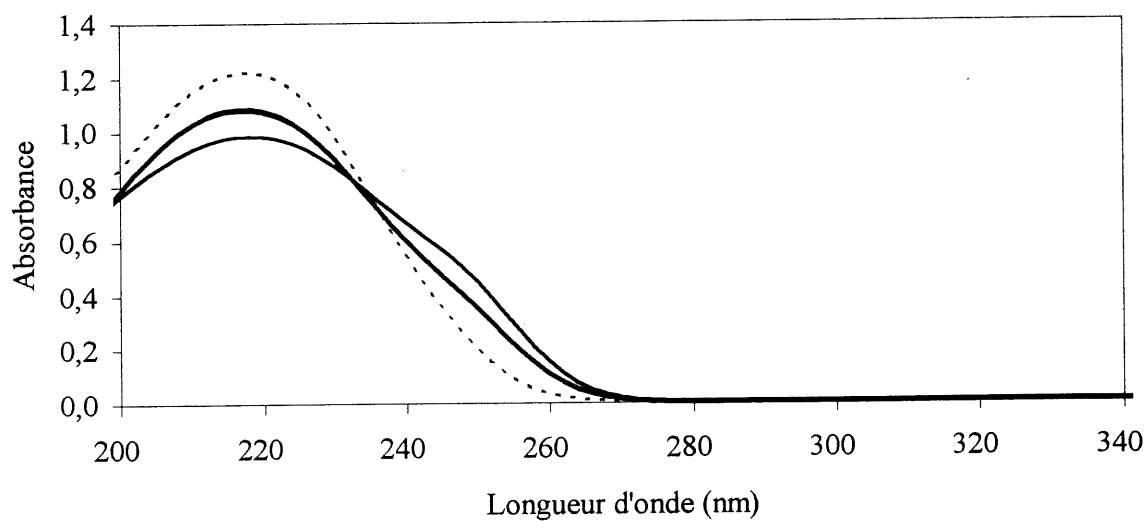


Figure 4.13 Spectres U.V. des PMS de la fraction 3-30 kD — pH 4; — pH 7;pH 10

Yilmaz *et al.* (46) avaient démontré que le pH affectait la première bande d'absorption d'un PNS non fractionné seulement à un pH de 13 ou plus dû à la grande concentration d'ions OH⁻. La figure 4.13 présente le spectre U.V. de la PMS 3-30 kD.

Le pH a une influence beaucoup plus marquée sur les PMS. L'absorption maximale à 220 nm diminue avec la diminution du pH et un épaulement apparaît à environ 250 nm à bas pH. La protonation des atomes d'azote sur le cycle mélamine peut probablement affecter le coefficient d'absorptivité et ainsi expliquer ce comportement.

4.7.2 Effet de la masse molaire

4.7.2.1 Fractions obtenues par ultrafiltration préparative

La variation du coefficient d'absorptivité avec la masse molaire pour les PMS et pour les PNS a été étudiée.

Dans le cas des PMS, la bande d'absorption du spectre U.V. reste à la même position pour toutes les fractions. Le tableau 4.13 présente les coefficients d'absorptivité à 220 nm des fractions totalement solubles à pH 7. On constate que le coefficient de la fraction < 3 kD est légèrement inférieur à ceux des fractions de masse plus élevée.

Dans le cas des PNS, on constate que le coefficient d'absorptivité de la bande 1 diminue avec l'augmentation de la masse molaire alors que celui de la bande 2 augmente (tableau 4.14). On peut également visualiser cette tendance en regardant la variation du rapport des coefficients d'absorptivité (a_1/a_2) en fonction de la masse molaire. La transition interdite devient plus permise lorsque la symétrie du noyau naphthalène est affectée (45, 47). Ce phénomène suggère qu'il peut y avoir davantage de points de ramification sur les unités naphthalène avec l'augmentation de la masse molaire.

Tableau 4.13 Coefficients d'absorptivité des PMS à $\lambda=220$ nm à pH 7

Fraction (kD)	a (l/(g x cm)) ± 1
< 3	88
3-30	106
30-100	106

Tableau 4.14 Coefficients d'absorptivité des PNS à $\lambda_1=232$ nm et à $\lambda_2=296$ nm

Fraction (kD)	a ₁ (l/(g x cm)) ± 1	a ₂ (l/(g x cm)) $\pm 0,1$	a ₁ /a ₂
< 3	163	24,5	6,65
3-30	159	25,1	6,33
30-100	161	26,7	6,03
> 100 *	153	27,7	5,52

* $\lambda_1=230$ nm et $\lambda_2=298$ nm

La figure 4.14 montre les spectres U.V. de la première et de la deuxième fraction de PNS < 3 kD recueillies par ultrafiltration. On observe que les maxima d'absorption pour la première fraction ne sont pas les mêmes que pour les fractions de polymères et sont déplacés à $\lambda_1=228$

nm et $\lambda_2=278$ nm. Par contre, on constate que les maxima de la deuxième fraction ($\lambda_1=230$ nm et $\lambda_2=294$ nm) ne sont pas beaucoup déplacés par rapport à la position de ceux des polymères. On peut vraisemblablement attribuer le déplacement de ces maxima à la présence de monomères de naphthalène sulfonate et d'oligomères de faible masse dans les toutes premières fractions passant la membrane de 3 kD lors de l'ultrafiltration. On peut également constater la présence de monomères sur le chromatogramme de la figure 4.1a par le grand pic initial. Ce pic ne se retrouve ni dans la deuxième fraction < 3 kD (figure 4.1c) ni dans les fractions de masse molaire plus élevée. L'absorption moins élevée pour la première fraction comparativement à la deuxième à la figure 4.14a pour une même masse de matériel provient de la quantité assez élevée de sulfate de sodium dans la première fraction.

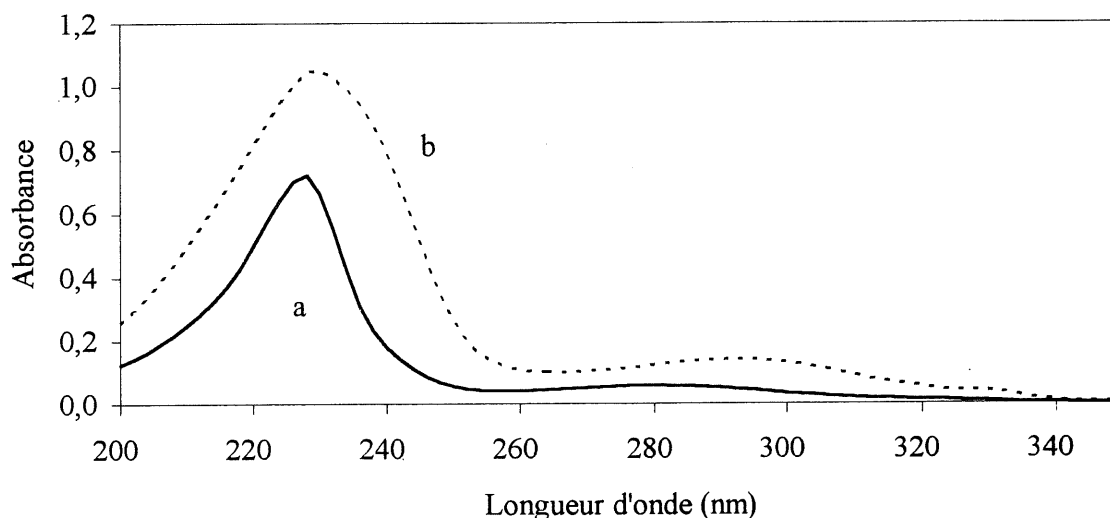


Figure 4.14 Spectres U.V. des fractions < 3 kD des PNS a) 1^e ; b) 2^e

Le tableau 4.15 présente l'absorbance des fractions < 3 kD (1^e), 30-100 kD des PNS et du mélange des deux à différentes longueurs d'onde pour la bande 1 (première partie du tableau) et la bande 2 (deuxième partie du tableau). Le mélange utilisé pour étudier la première bande était un mélange 50:50 et celui pour étudier la deuxième bande, un mélange 72:28

respectivement des fractions < 3 kD (1^e) et 30-100 kD.

Tableau 4.15 Absorbance des PNS < 3 kD (1^e), 30-100 kD et du mélange à différentes longueurs d'onde

Fraction (kD)	Absorbance bande 1		Absorbance bande 2		
	228 nm	232 nm	278 nm	286 nm	296 nm
< 3 (1 ^e)	0,533 *	0,409	0,518 *	0,503	0,376
30-100	0,583	0,597 *	0,388	0,439	0,480 *
mélange	0,556 *	0,500	0,452	0,469 *	0,425

* Représente le maximum d'absorption

On constate tout d'abord que la position du maximum d'absorption varie surtout pour la deuxième bande et que le maximum pour le mélange se situe entre celui des deux fractions. Il est possible d'évaluer l'erreur commise dans l'analyse quantitative lorsqu'on considère les coefficients d'absorptivité des fractions de basse et de haute masse molaire comme étant égaux (comme pour la micro-ultrafiltration). Dans le cas du mélange 50:50, à partir des absorbances de la bande 1, et en considérant le coefficient d'absorptivité de la fraction < 3 kD égal à celui du mélange, une erreur d'environ 6 % (sous-évalué) est commise sur la concentration de PNS. Pour la fraction 30-100 kD, cette erreur est d'environ 9,5 % (surévalué). Pour le mélange 72:28, à partir des absorbances de la bande 2, l'erreur sur la concentration de PNS est d'environ 24 % pour la fraction 30-100 kD. Il apparaît évident que la première bande occasionne moins d'erreur dans l'analyse quantitative que la deuxième. On remarque aussi que plus la quantité de petites molécules est élevée, plus l'analyse des polymères est faussée et vice-versa. Ces erreurs découlent de la variation du coefficient d'absorptivité de la deuxième bande avec la masse molaire. Malgré que l'analyse des fractions de la micro-ultrafiltration a été

réalisée avec la première bande, le pourcentage passant la membrane 3 kD est donc sous-évalué et comporte une erreur assez importante.

4.7.2.2 Fractions de la HPLC

Afin de confirmer l'hypothèse que ce sont les monomères et les oligomères qui causent le déplacement de la deuxième bande du spectre U.V. des PNS, nous avons recueilli des fractions à chaque minute dans des bouteilles lors d'une expérience de HPLC. Chaque fraction recueillie correspond environ à un pic puisque ceux-ci sont distancés d'environ une minute (voir figure 4.1a). Le tableau 4.16 présente le temps de rétention des pics ainsi que la position des maxima sur le spectre U.V. pour quelques fractions.

Tableau 4.16 Temps de rétention et longueurs d'onde d'absorption maximale pour les fractions de PNS de la HPLC

Temps de rétention (min.)	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
6	230	274	---
12	232	274	296
16	232	276	296
20	232	274	290
24	230	272	294
28	230	270	296
34	232	294	326
35	232	294	328
39	236	296	328
41	234	296	328

On observe tout d'abord que la principale bande reste à un maximum (λ_1) de 232 nm approximativement pour tous les échantillons. On remarque ensuite que le maximum (λ_2) de la deuxième bande demeure à une longueur d'onde d'environ 274 nm pour le premier grand pic (monomères) et pour la série de pics bien résolus (oligomères). Ce maximum se déplace à environ 294 nm pour les échantillons de polymères de plus grande masse représentés par le massif centré à $t_R=38$ minutes. La troisième bande démontre un comportement similaire. En effet, son maximum (λ_3) se situe autour de 296 nm pour les oligomères et celui-ci est déplacé 328 nm pour les polymères. Cette expérience concorde avec les résultats de la section précédente (4.7.2.1.). Les monomères et les oligomères possèdent des spectres U.V. similaires et les maxima des bandes 2 et 3 sont situés à des longueurs d'onde plus basses que les maxima correspondant au spectre des polymères.

4.8 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (^1H) des PNS sont présentés à la figure 4.15 pour la région aromatique et à la figure 4.16 pour la région aliphatique.

La figure 4.15a montre que la région aromatique du spectre du PNS non fractionné est constituée d'un massif d'où émergent plusieurs pics fins. Ces pics correspondent bien aux pics bien résolus que présente le spectre de la première fraction < 3 kD (figure 4.15b). Ce spectre possède une très bonne résolution, car la première fraction < 3 kD est constituée principalement de monomères de naphthalènesulfonate. Il est à noter que le grand pic à 8,3 ppm correspond à la fréquence de résonance du proton en position 1 lorsque le noyau naphthalène est sulfoné en position 2 (48). Le spectre de la deuxième fraction < 3 kD, présenté à la figure 4.15c, ressemble à celui du PNS non fractionné et il est beaucoup moins résolu que celui de la première fraction. Ce résultat concorde avec ceux de la HPLC et démontre l'apparition d'oligomères et la diminution de la quantité de monomères pour la deuxième fraction. Pour les quatre fractions plus polymérisées (figure 4.15d à g), le spectre est un massif d'où n'émerge faiblement que le

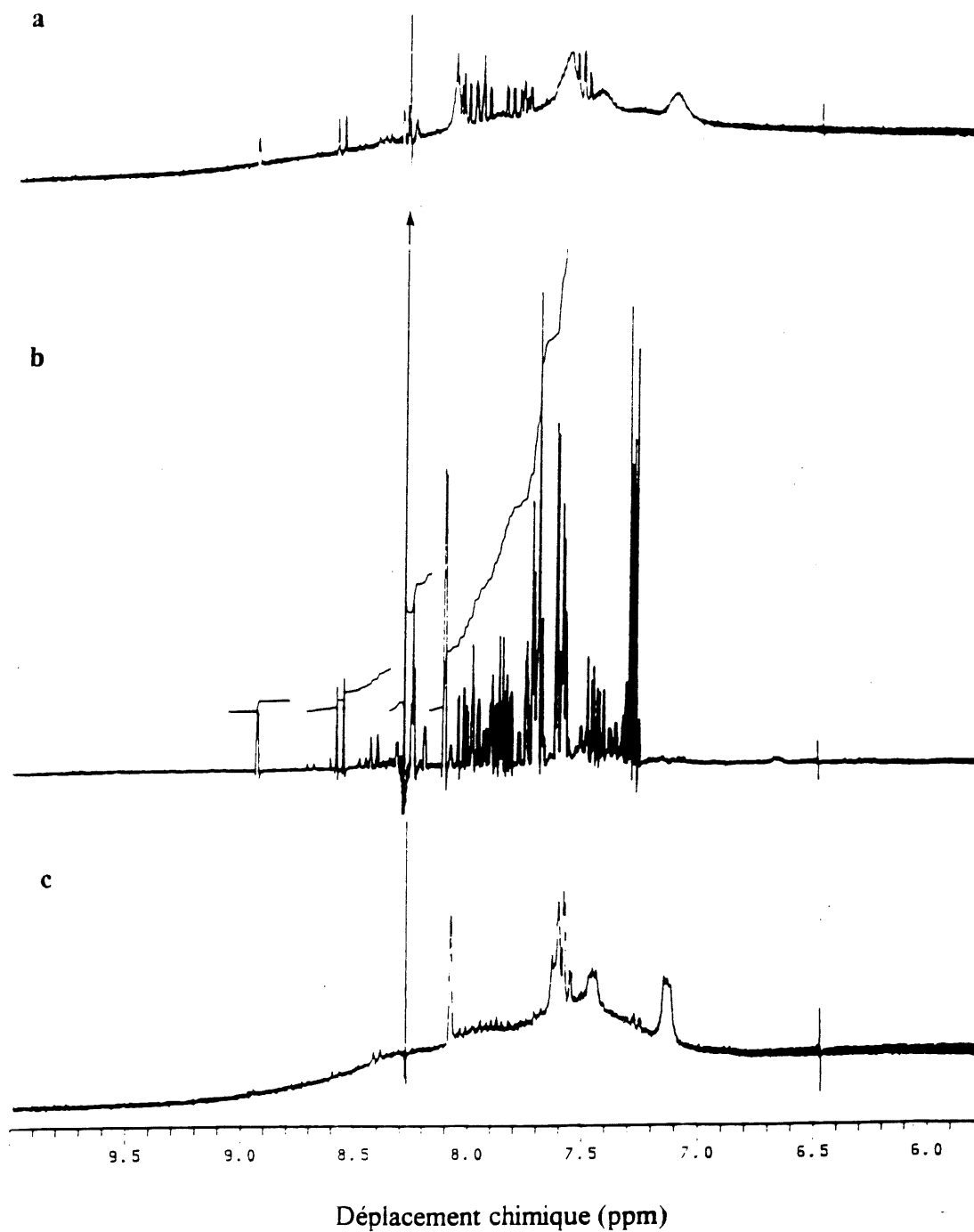


Figure 4.15 Spectres RMN ^1H de la région aromatique des PNS a) non fractionné;
b) < 3 kD (1^e); c) < 3 kD (2^e)

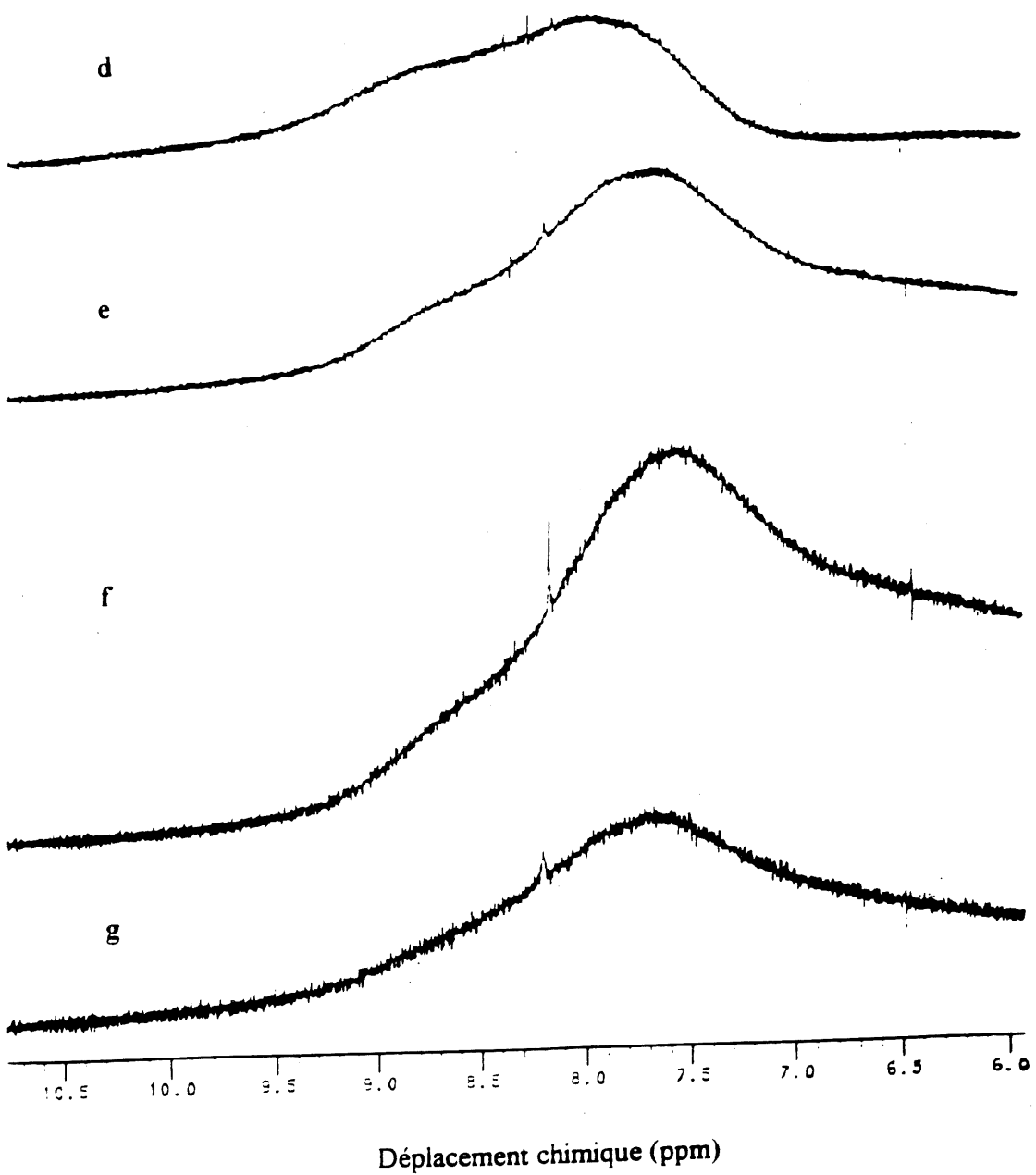


Figure 4.15 Spectres RMN ^1H de la région aromatique des PNS d) < 3 kD (3°);
e) 3-30 kD; f) 30-100 kD; g) > 100 kD

pic à 8,3 ppm. Ce massif est formé de deux larges pics centrés à environ 7,7 et 8,7 ppm. Le pic à 8,7 ppm s'atténue avec l'augmentation de la masse molaire pour pratiquement disparaître pour la fraction > 100 kD.

La figure 4.16a montre le spectre RMN ^1H de la région aliphatique du PNS non fractionné. On remarque la présence d'un pic unique à 3,15 ppm. La figure 4.16b montre également que l'intensité des quelques pics présents dans la région aliphatique du spectre de la première fraction < 3 kD est faible. Cette constatation est normale puisque les monomères ne possèdent pas de protons aliphatiques. Le spectre de la deuxième fraction < 3 kD (figure 4.16c) possède des pics entre 3,3 et 3,6 ppm. Ces pics doivent être attribuables aux protons des méthylènes liant les unités naphthalène dans les oligomères. Pour les fractions de masses plus élevées (figure 4.16d à g), les pics des méthylènes sont bien résolus et leur intensité est élevée à l'exception de la fraction > 100 kD où un petit massif les a remplacés. L'augmentation des temps de relaxation avec la longueur de chaîne pourrait expliquer cette diminution de la résolution. L'analyse quantitative du ^1H serait pratiquement impossible dû au déplacement de la ligne de base sur les spectres et à la présence d'une quantité trop élevée d'eau.

La figure 4.17 montre les spectres RMN ^{13}C des fractions de PNS dans le D_2O . On constate que les pics sont peu résolus et qu'il n'y a pas beaucoup de différences entre les spectres des diverses fractions. L'analyse quantitative du ^{13}C est cependant difficile pour les polymères dont les temps de relaxation (T_2) sont longs et cet effet est davantage marqué avec l'augmentation de la masse molaire (41). L'intégration des pics ne reflèterait donc pas la réalité dans le cas présent.

La figure 4.18 montre les spectres RMN ^{13}C de différentes fractions de PMS et de la Méladyne non fractionnée. Ces données ont déjà fait l'objet d'un rapport au laboratoire (49). Les résultats obtenus démontrent que les PMS fractionnées possèdent pratiquement les mêmes liens, mais dans des proportions différentes.

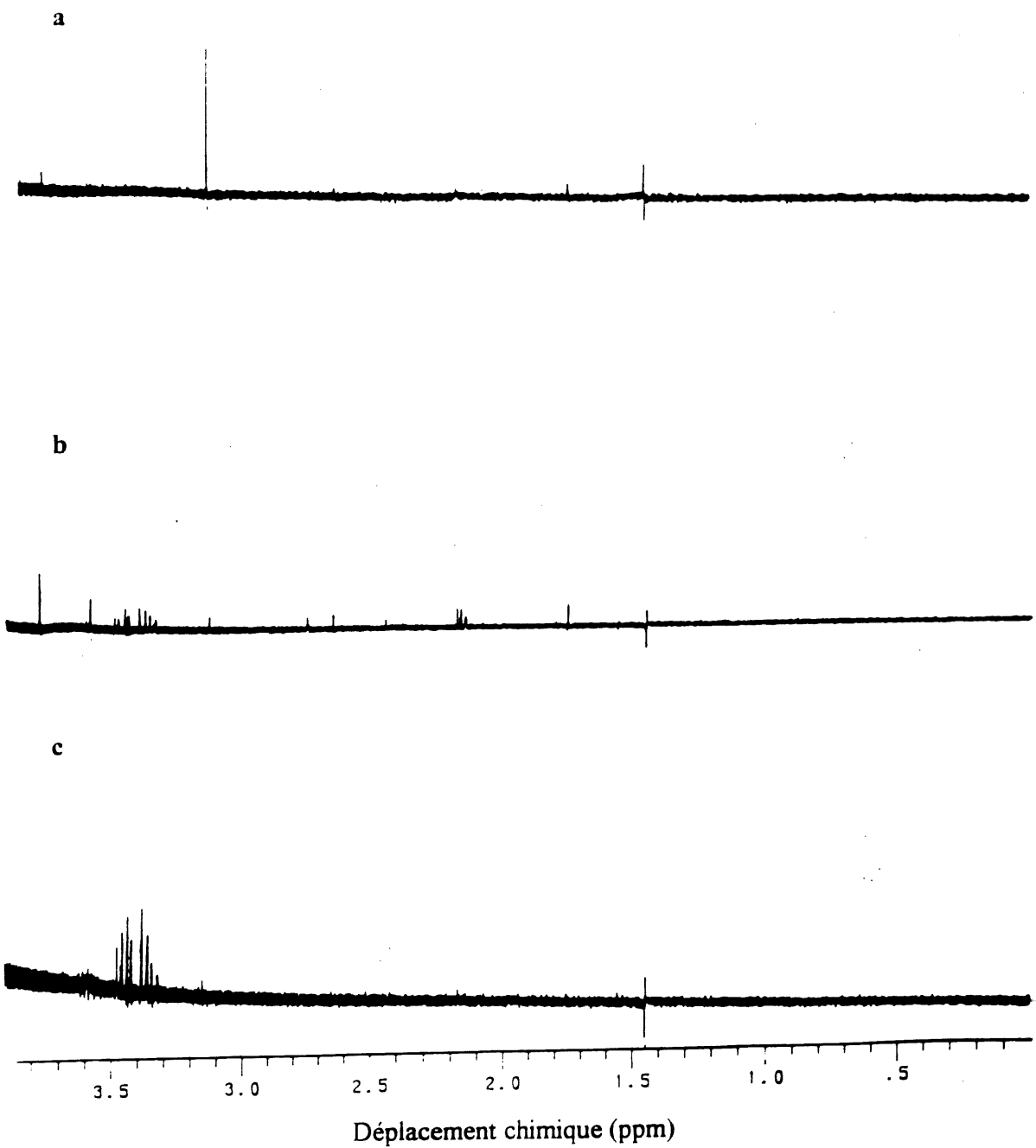


Figure 4.16 Spectres RMN ^1H de la région aliphatique des PNS a) non fractionné;
b) < 3 kD (1°); c) < 3 kD (2°)

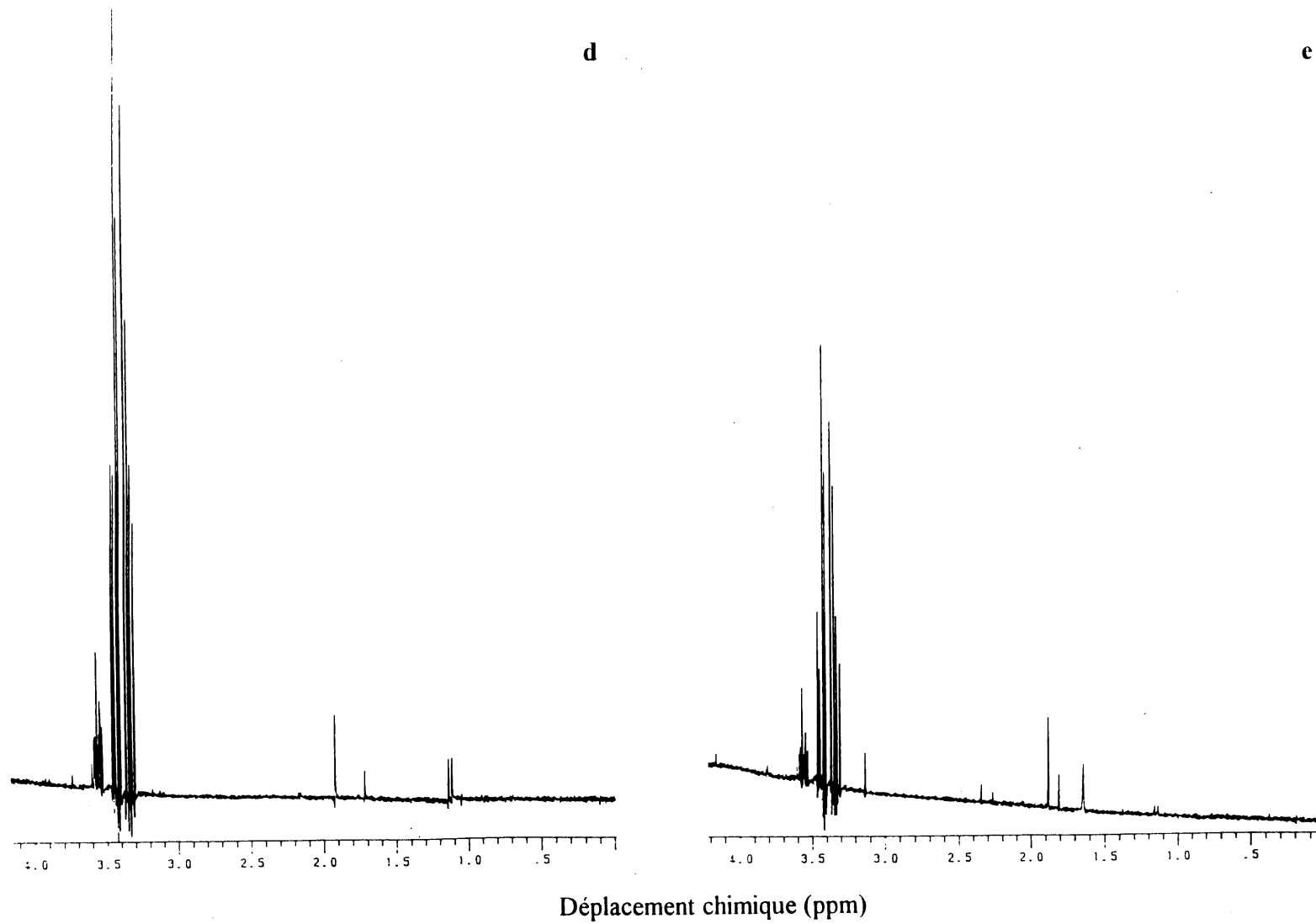


Figure 4.16 Spectres RMN ^1H de la région aliphatique des PNS **d)** < 3 kD (3°); **e)** 3-30 kD

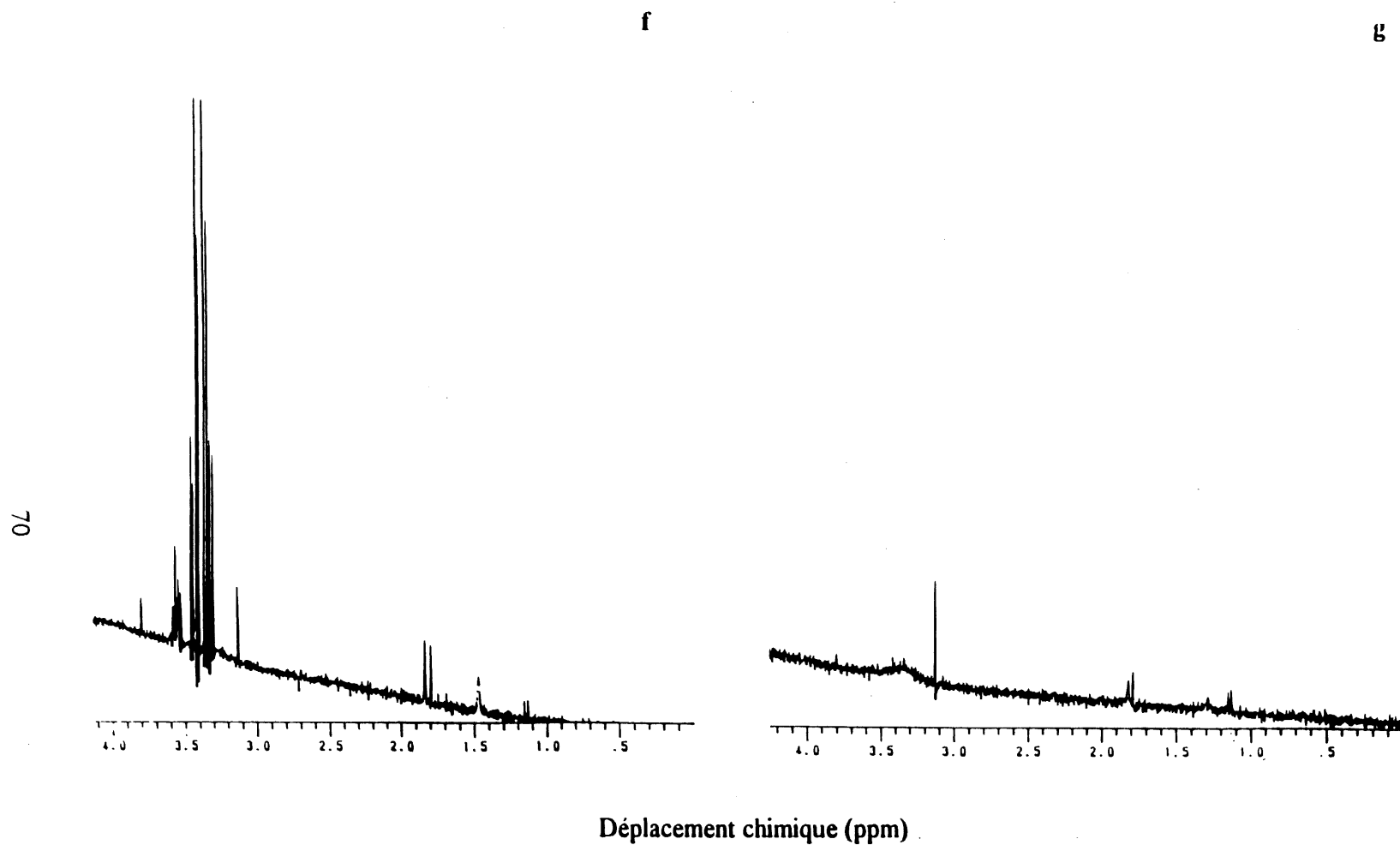


Figure 4.16 Spectres RMN ^1H de la région aliphatique des PNS f) 30-100 kD; g) > 100 kD

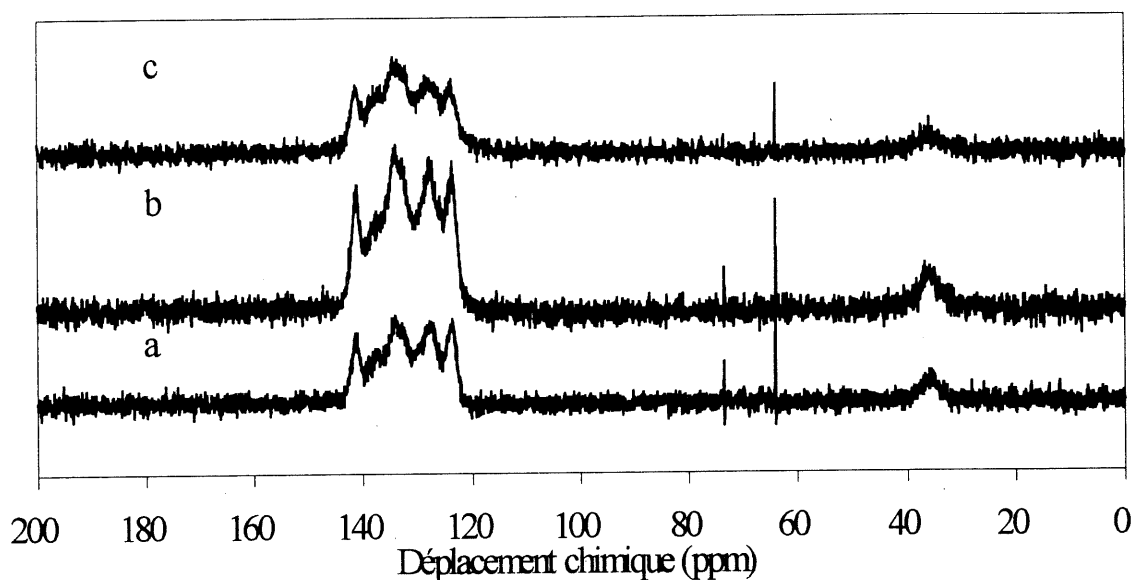


Figure 4.17 Spectres RMN ^{13}C des PNS a) > 3 kD; b) 3-30 kD; c) 30-100 kD

Tout d'abord, le pic à 168 ppm est évidemment attribuable aux carbones du noyau mélamine. La variation des intensités des autres pics avec la masse molaire sera donc étudiée avec comme référence le pic des carbones aromatiques.

Selon le tableau 1.1, le pic principal à 59 ppm est attribuable aux liens méthylènebisamides de type $>\text{NCH}_2\text{N}<$. Il avait été cependant suggéré (49) que les méthylènes sulfonés pouvaient aussi avoir un déplacement chimique de 59 ppm. On ne constate pas de tendance dans l'intensité relative de ce pic avec la masse molaire. Le pic à 50 ppm pourrait être attribué aux liens méthylènebisamides de type $>\text{NCH}_2\text{NH}-$. L'intensité relative de ce pic augmente avec l'augmentation de la masse molaire ce qui peut être expliqué par la condensation de groupements méthylols ou par la perte de formaldéhyde d'un lien diméthylène éther.

L'intensité relative du pic à 67 ppm, dû aux liens diméthylène éthers de type $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$, est à peu près constante pour toutes les fractions. Par contre, le pic majeur

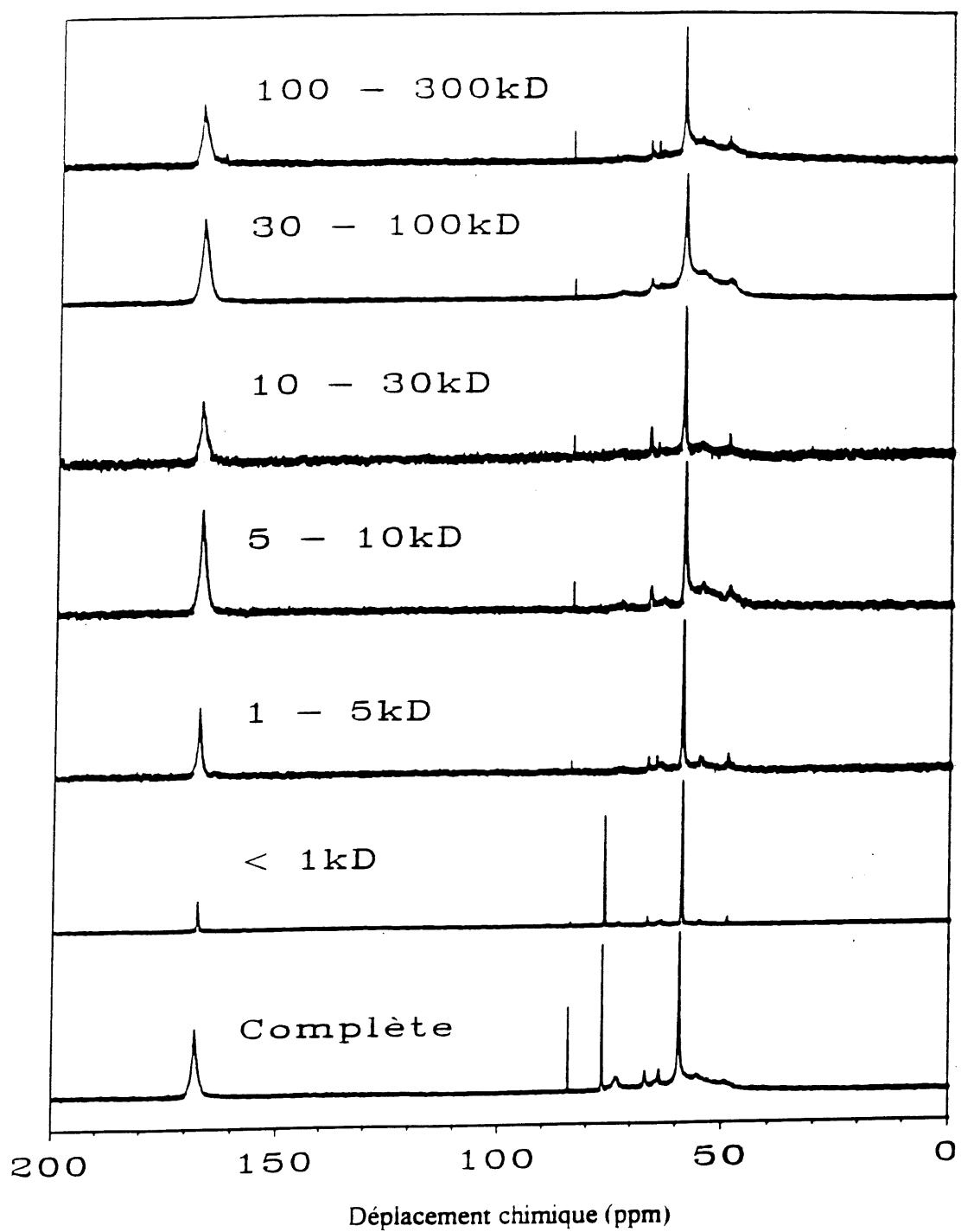


Figure 4.18 Spectres RMN ^{13}C des PMS (49)

à 77 ppm n'est présent que dans la fraction inférieure à 1 kD. Les liens de type $>\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$ sont donc absents des polymères de masse élevée. Cette observation concorde avec la transformation des liens diméthylène éthers en liens méthylènebisamides.

Les groupements méthylols donnent lieu à un pic à environ 64 ppm. On aurait pu s'attendre à ce que le nombre de groupements méthylols ($-\text{NHCH}_2\text{OH}$) diminue avec la masse molaire dû à leur condensation avec des amines n'ayant pas réagi pour donner des liens méthylènebisamides. On n'observe toutefois pas de tendance claire dans la variation de l'intensité relative du pic à 64 ppm avec la masse molaire.

Globalement, la spectroscopie RMN ^{13}C fournit quelques indices assez discriminants sur les types de liens de condensation des PMS en fonction de la masse molaire. Elle ne nous permet toutefois pas ici d'élucider les structures exactes de ces produits.

4.9 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des PNS (non illustrés) ne montrent pas de différences notables entre les différentes fractions. Aucune caractéristique structurale importante n'était recherchée pour les PNS.

Par contre, on a tenté d'obtenir des d'informations additionnelles sur les liens chimiques présents dans les PMS. Plus particulièrement, on désirait voir s'il était possible de détecter la présence de liens éther (C-O-C).

La figure 4.19 montre les spectres I.R. de deux fractions de PMS. On constate qu'il n'y a pas de différence apparente entre les deux spectres. Il est difficile d'affirmer si les bandes à 1184 et 1042 cm^{-1} sont dues à la présence de liens C-O ou C-N. Par conséquent, la spectroscopie I.R. n'a pas été utile pour la caractérisation des PMS.

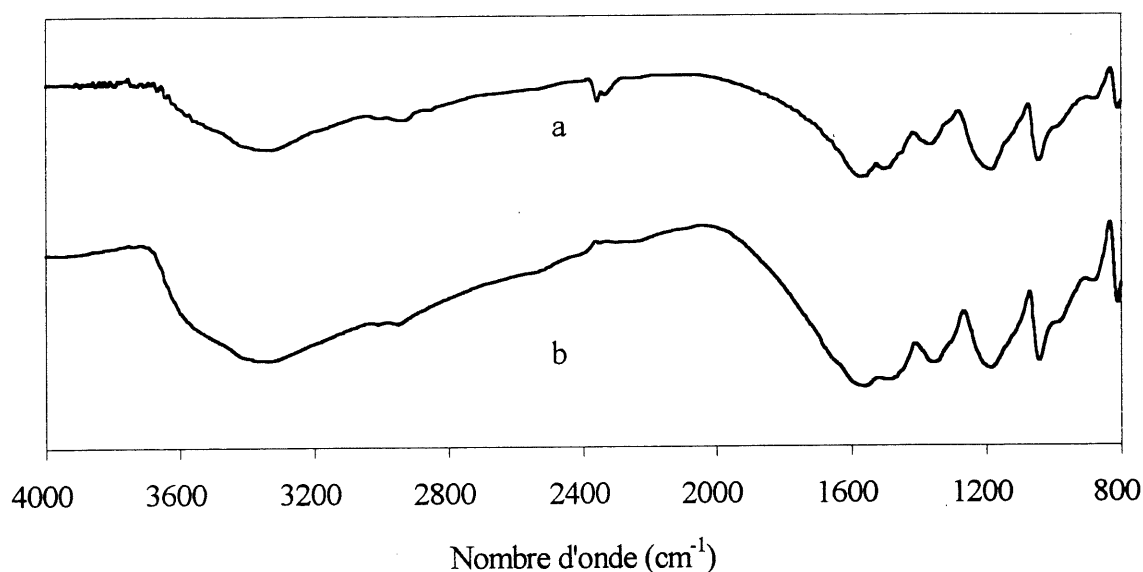


Figure 4.19 Spectre I.R. des fractions des PMS a) < 1 kD; b) > 300 kD

4.10 Diffraction des rayons X et calorimétrie différentielle à balayage

La figure 4.20 montre les spectres de diffraction des rayons X de deux fractions de PNS en poudre. La figure 4.21 présente ceux de deux fractions de PMS.

Premièrement, on constate que les diffractogrammes des PNS sont pratiquement identiques et qu'ils ne comportent pas de pics bien résolus. Ces résultats démontrent que les PNS sont des solides amorphes. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué une analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage afin de détecter une transition de phase. Les résultats n'ont mis en évidence aucune transition significative.

La figure 4.21 démontre également que les PMS possèdent une structure amorphe. Il n'y a pas, comme dans le cas des PNS, de différences importantes entre les fractions 3-30 kD et > 300 kD.

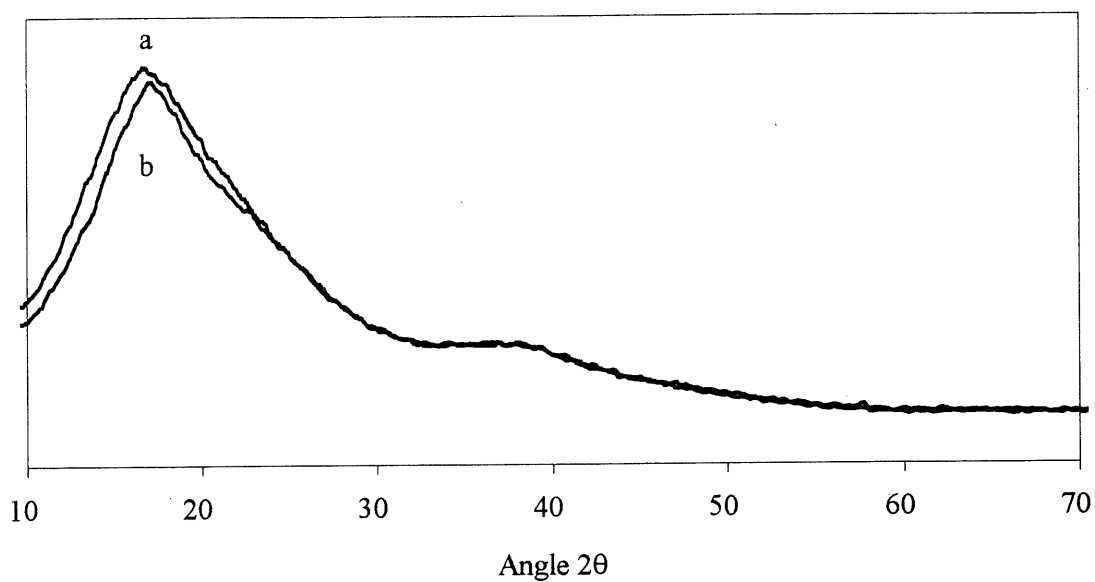


Figure 4.20 Spectre DRX des fractions des PNS a) 3-30 kD; b) > 100 kD

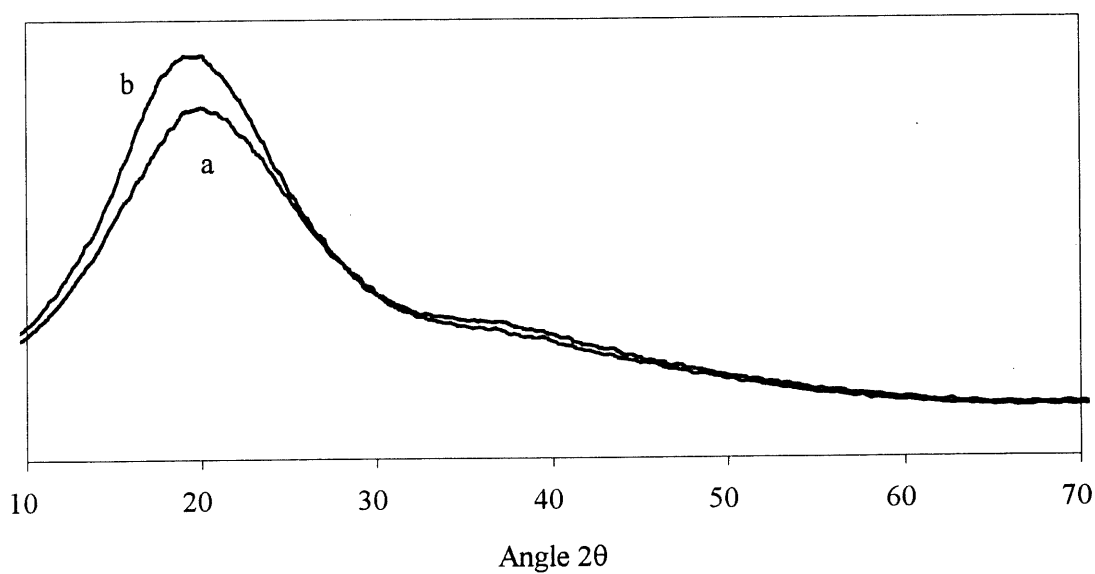


Figure 4.21 Spectre DRX des fractions des PMS a) 3-30 kD; b) > 300 kD

4.11 Analyse thermogravimétrique

La figure 4.22 illustre la perte de masse des PNS dans l'air en fonction de la température.

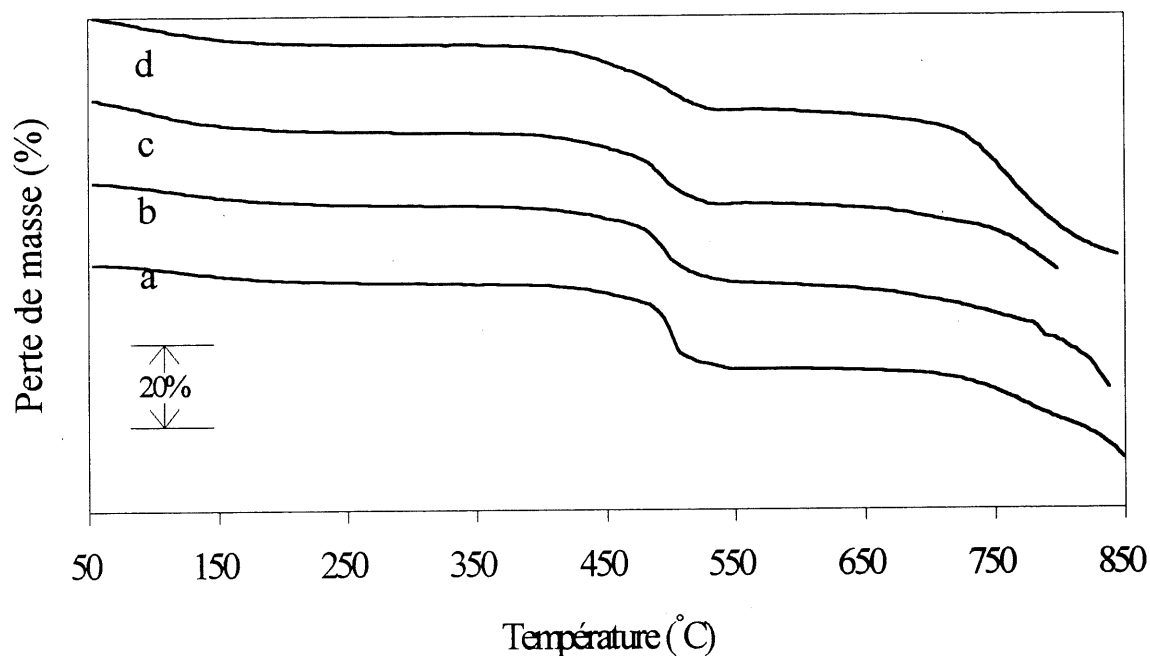


Figure 4.22 Analyse thermogravimétrique des PNS dans l'air a) < 3 kD;
b) 3-30 kD; c) 30-100 kD; d) > 100 kD

Le tableau 4.17 présente, pour chaque fraction de PNS, le pourcentage de perte de masse par rapport à la masse initiale pour différents écarts de température; l'analyse n'a pu être poussée au delà de 850 °C pour des raisons techniques (le SO₂ dégagé étant très corrosif).

La perte de masse initiale entre 50 et 300 °C est supérieure au pourcentage d'eau contenu dans toutes les fractions à l'exception de celle < 3 kD. Une hypothèse qui pourrait expliquer ce fait est la condensation ou l'élimination de fonctions méthylols libres dans les polymères. Le dosage

de ces groupements méthylols n'a cependant pas pu être réalisé.

Tableau 4.17 Pourcentage de perte de masse des PNS dans l'air

Température (°C)	< 3 kD (% perte)	3-30 kD (% perte)	30-100 kD (% perte)	> 100 kD (% perte)
50-300	4,9	5,8	8,1	6,8
300-550	21,2	19,0	17,4	16,2
550-840	18,4	26,0	----	34,8

On remarque que les PNS subissent une perte de masse importante aux environs de 475 °C. Elle débute vers 400 ° pour la fraction > 100 kD et s'étend jusqu'à 550 °. Cependant, le phénomène se produit de façon plus abrupte lorsque l'échantillon contient davantage de petits polymères. La perte de masse est aussi légèrement supérieure pour les fractions de faible masse molaire.

L'analyse thermogravimétrique des différentes fractions de PMS dans l'air est présentée à la figure 4.23. Le tableau 4.18 présente le pourcentage de perte de masse par rapport à la masse initiale pour différents écarts de température. On observe immédiatement que les thermogrammes ne possèdent pas la même allure que ceux des PNS. Par contre, les différences sont moins prononcées entre les diverses fractions de PMS que celles observées avec les PNS fractionnés.

On remarque qu'ici également, la perte de masse initiale est supérieure au pourcentage d'eau déterminé. La même hypothèse pour les PNS peut s'appliquer aussi.

Les PMS commencent à se décomposer à une température beaucoup plus basse que les PNS

soit environ 325 °C. La perte de masse entre 290 et 415 ° est très élevée puisqu'elle dépasse les 50 % pour toutes les fractions. Celle-ci se produit en une seule étape pour la plus petite fraction, mais on observe un processus en deux étapes pour toutes les autres fractions. De plus, la séparation des deux phénomènes devient plus évidente avec l'augmentation de la masse molaire des fractions. Cette perte de masse correspond bien à la dégradation des noyaux mélamine comme dans le cas des polymères mélamine-formaldéhyde non sulfonés (29).

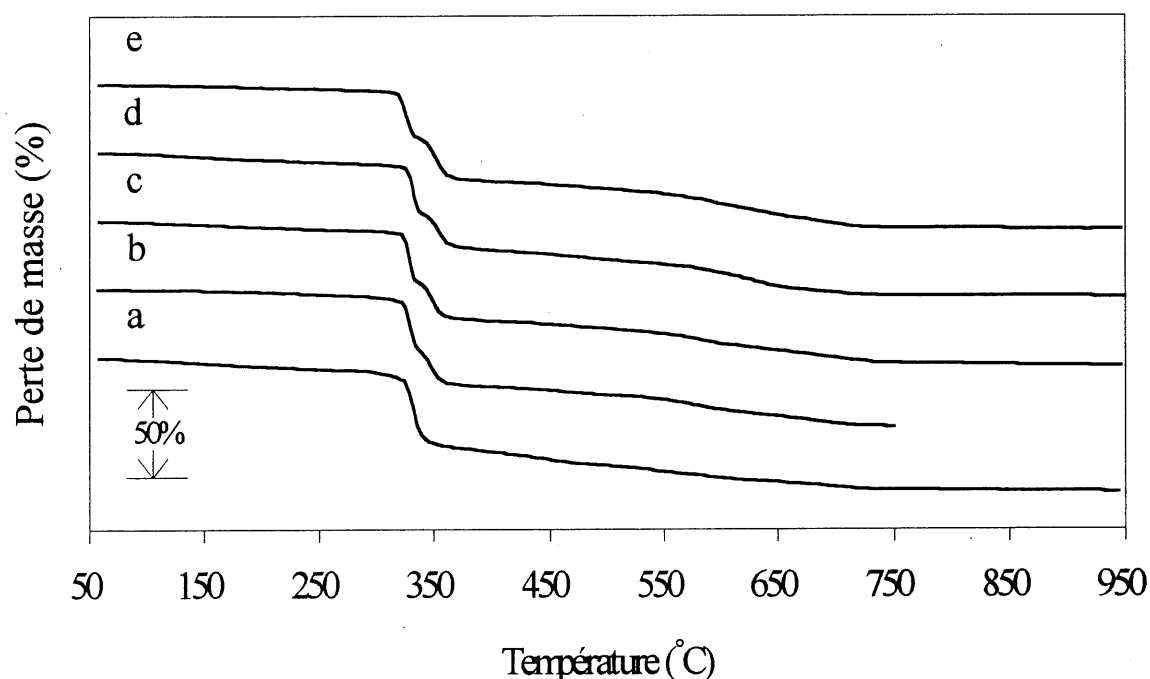


Figure 4.23 Analyse thermogravimétrique des PMS dans l'air a) < 3 kD;
b) 3-30 kD; c) 30-100 kD; d) 100-300 kD; e) > 300 kD

On n'observe pas d'autres relations entre la perte de masse et la taille des polymères dans le cas des PMS. On remarque cependant une perte de masse graduelle suivie d'un plateau entre 510 et 950 °C; la dégradation de la fraction résiduelle apparaît beaucoup moins brusque pour les PMS

que pour les polymères de mélamine-formaldéhyde (figure 1.4).

Tableau 4.18 Pourcentage de perte de masse des PMS dans l'air

Température (°C)	< 3 kD (% perte)	3-30 kD (% perte)	30-100 kD (% perte)	100-300 kD (% perte)	> 300 kD (% perte)
50-290	7,4	4,2	5,8	6,7	3,6
290-345	48,3 *	32,8	31,5	30,1	31,5
345-415	-----	20,3	21,7	21,0	22,2
415-510	7,4	4,7	4,5	5,5	4,5
510-750	13,7	18,2	18,6	20,7	22,6
750-950	1,3	-----	1,8	0,3	0,8
Total	78,1	80,2	83,9	84,3	85,2

* La perte de masse pour cette fraction se fait en une seule étape de 290 à 345 °C

CHAPITRE 5

DISCUSSION

Le chapitre précédent présentait les résultats d'une caractérisation des superplastifiants en plusieurs points. À la lumière de ces résultats, on constate que les PNS et les PMS présentent beaucoup d'éléments similaires, mais aussi quelques distinctions importantes. La discussion qui suit élabore ces distinctions en ce qui a trait à la sulfonation, à la distribution des masses molaires, ainsi qu'à la structure des polymères.

5.1 Sulfonation

Le tableau 5.1 présente les pourcentages d'unités naphtalène sulfonées pour les différentes fractions de PNS. Ces pourcentages ont été déterminés par trois méthodes indépendantes soit par analyse élémentaire, par titrage acide-base et par titrage colloïdal des charges. La sulfonation complète (100 %) a été définie comme un atome de soufre pour onze atomes de carbone. Tous les résultats démontrent clairement que la sulfonation n'atteint jamais 100 % et que les fractions les moins sulfonées sont celles de masse molaire plus élevée.

Le tableau 5.2 présente le pourcentage des unités mélamine sulfonées des différentes fractions de PMS. La sulfonation complète a été définie comme un atome de soufre pour six atomes d'azote. On constate que, de façon similaire aux PNS, la sulfonation est généralement inférieure à 100 % et que les fractions de PMS de masse molaire élevée sont moins sulfonées. Le calcul basé sur l'analyse chimique élémentaire donne un pourcentage de sulfonation supérieur à 100 % pour la fraction < 3 kD, ce qui démontre la présence de molécules di- ou trisulfonées dans le produit. Il est normal que ces molécules se retrouvent principalement dans la fraction de faible masse molaire puisque l'addition de deux groupements sulfonates sur la mélamine triméthylolée

ne laisse qu'un seul site de polymérisation; l'addition de trois groupements n'en laisse aucun. Les résultats obtenus par titrage colloïdal sont considérablement inférieurs sauf pour la fraction 30-100 kD; il est probable que les monomères résiduels et les oligomères ne soient pas titrés par le PDAC ce qui mène à une charge apparente trop faible. Ce fait n'est pas un inconvénient, mais plutôt un avantage qui pourrait être exploité pour contrôler la qualité des polyméamines sulfonates produites comme agent dispersant. En effet, ce sont principalement les molécules de haute masse molaire qui sont efficaces pour améliorer la dispersion; le titrage de charges par PDAC serait donc un moyen simple de les doser de façon sélective.

Tableau 5.1 Pourcentage molaire des unités naphthalène sulfonées dans les PNS

Fraction (kD)	analyse élémentaire %	titrage acide-base %	titrage colloïdal %
	± 2	± 3	± 3
< 3	82	77	81
3-30	74	73	82
30-100	78	76	77
> 100	66	62	67

Le degré de sulfonation peut avoir des répercussions sur l'adsorption d'un polymère et sur son efficacité à disperser une suspension. En effet, un polymère moins sulfoné pourra avoir moins d'affinité pour une surface solide, mais en revanche, il aura aussi moins d'affinité pour un solvant polaire tel que l'eau. Ce dernier facteur avec l'entropie d'adsorption qui favorise l'adsorption des polymères de masse molaire élevée expliquent bien la plus grande adsorption de ces derniers. Le fait que les polymères de haute masse molaire soient les meilleurs fluidifiants malgré leur degré de sulfonation plus bas appuie la thèse du mécanisme de dispersion par

répulsions stériques.

Tableau 5.2 Pourcentage des unités mélamines sulfonées dans les PMS

Fraction	analyse élémentaire	titrage acide-base	titrage colloïdal
kD	%	%	%
	± 2	± 3	± 3
< 3	111	101	77
3-30	82	80	62
30-100	71	71	69
100-300	72	---	---

5.2 Distribution des masses molaires

Une première observation pour les PNS et les PMS est qu'ils montrent tous deux une distribution très polydisperse. Ceci apparaît clairement d'abord des chromatogrammes HPLC, puis de la distribution obtenue par micro-ultrafiltration et, enfin, des valeurs de masse molaire moyenne en nombre et en poids.

Pour les six fractions des PNS et des PMS séparées par micro-ultrafiltration, nous avons attribué des valeurs de masses molaires arbitraires représentant la moyenne du domaine de chaque fraction, soit dans l'ordre croissant: 1,5; 6,5; 20; 65; 200 et 600 kg/mol. Le calcul des masses molaires en nombre et en poids ainsi que l'indice de polydispersité pour les deux produits a alors été effectué. Les résultats sont présentés au tableau 5.3. On constate premièrement que les deux superplastifiants ont une distribution de masses molaires très polydisperse. D'après les valeurs de masses molaires en nombre et en poids obtenues par

osmométrie et par diffusion de la lumière, les fractions sont également polydisperses ($I_p \cong 5-7$). Les données obtenues pour les PNS sont un peu plus élevées que celles de Piotte *et al.* (22) probablement dû au fait que les masses molaires arbitraires utilisées dans le calcul impliquent de plus hautes masses molaires. Nous avons également effectué plus de séparations que Piotte.

Tableau 5.3 Masses molaires des PNS et des PMS déterminées par micro-ultrafiltration

Produit	\overline{M}_w (g/mol)	\overline{M}_n (g/mol)	I_p
PNS	106600	5200	21
PMS	267300	12900	21

La différence majeure entre les PNS et les PMS étudiés est que les PMS contiennent une plus grande proportion de polymères de haute masse moléculaire. Cette distinction peut avoir un effet sur les propriétés fluidifiantes des produits. Tout d'abord, la fraction 100-300 kD séchée des PMS n'est que partiellement soluble dans l'eau et la fraction > 300 kD est insoluble. Cette insolubilité peut être reliée à une polymérisation trop avancée ou à une sulfonation insuffisante tel que discuté ci-dessus. Il est facile d'imaginer qu'un tel polymère ne se comporte pas de façon adéquate en solution pour s'adsorber sur une particule solide. Le composé PMS étudié est un produit expérimental pour lequel les essais de fluidification dans des pâtes de ciment ont montré de mauvaises performances comme superplastifiant.

La distribution des masses molaires est une caractéristique qu'on se doit de bien connaître pour fabriquer un superplastifiant performant. L'efficacité d'un superplastifiant passe entre autres par la présence de polymères de masse molaire relativement élevée. Par contre, si le produit contient des polymères de masse molaire trop élevée, l'effet dispersant laissera place à un effet

cohésif (floculation) dû aux ponts formés entre les particules en suspension par des grandes molécules adsorbées. La recherche d'une distribution de masses molaires des PMS comparable à celle des PNS assurera vraisemblablement des performances adéquates pour cette catégorie de fluidifiants.

5.3 Structure

Aucune des techniques utilisées pour ce travail n'a permis de mettre en évidence directement la présence d'embranchements ou de réticulation dans les superplastifiants. D'un point de vue purement statistique, l'augmentation de la masse molaire combinée à la diminution du degré de sulfonation rend fort plausible la présence de branchements dans ce type de polymères.

Dans le cas des PNS, l'intensité des transitions interdites du noyau naphthalène dans la région U.V. visible augmente avec la perte de symétrie du noyau. L'analyse des rapports des coefficients d'absorptivité des bandes U.V. des PNS montre que la symétrie du noyau naphthalène est altérée différemment pour chacune des fractions. La transition interdite devient de plus en plus intense avec l'augmentation de la masse molaire. Ces résultats suggèrent fortement que les PNS de masse molaire élevée sont davantage ramifiés. De plus, on remarque un déplacement de la longueur d'onde de la bande interdite avec la masse molaire. Les spectres U.V. enregistrés à la sortie de la colonne chromatographique ne montrent pas un déplacement monotone: pendant les 20 premières minutes qui correspondent selon Piotte (16) à l'élution des oligomères linéaires ($n=1$ à $n=20$), sans ramifications, la longueur d'onde d'absorption maximale de la bande interdite se situe à 274 nm. Aussitôt que l'élution des polymères compris dans le massif commence, cette longueur d'onde se déplace à 296 nm, indiquant une différence fondamentale entre les constituants de ce massif et ceux des pics bien résolus. Il est hautement plausible que cette différence origine dans la ramification des polymères. De plus, tous les essais pour mieux résoudre le massif ont été vains, ceci serait dû au plus grand nombre de configurations possibles des polymères ramifiés. Malheureusement, une étude comparable n'est

pas possible pour les PMS puisque leur spectre ne présente qu'une bande unique.

La résonance magnétique nucléaire est une des principales techniques expérimentales pour l'étude de la structure des composés organiques. Dans le cas des polymères, cependant, cette technique fournit souvent des détails moins précis que dans le cas des molécules simples, car la résolution des pics est plus faible, en raison des temps de relaxation plus longs dans les polymères, et du grand nombre de conformations possibles.

Dans le cas des PNS, les spectres du carbone-13 apportent peu de renseignements. Par contre, la région aromatique des spectres du proton montre une évolution intéressante en fonction de la masse molaire. Les fractions de PNS de faible masse molaire ont des spectres bien résolus; mais cette résolution est perdue pour les fractions de masses molaires élevées. Les pics se transforment en deux massifs centrés à ≈ 7.5 ppm et à ≈ 8.7 ppm. On voit clairement l'importance relative du massif 8.7 ppm s'atténuer avec l'augmentation de la masse molaire. Ce changement d'intensité relative doit refléter un changement de structure et, bien que celui-ci ne puisse être élucidé, la RMN du proton peut être utilisée comme outil de comparaison.

Pour les PMS, la RMN du proton n'a pas été exploitée, car le noyau aromatique de la mélamine ne contient aucun proton. Par ailleurs, les spectres du carbone-13 montrent des pics d'absorption dans deux régions. À 170 ppm, un pic large dû aux carbones du noyau est observé; ce pic peut servir à détecter la présence de mélamine, mais est peu utile pour étudier sa structure, car il est trop large. Par contre, entre 50 et 100 ppm, des pics bien résolus apparaissent et leur attribution est détaillée dans la littérature. Ces pics peuvent donc servir d'empreinte spécifique pour déterminer la composition d'un mélange de PMS.

CONCLUSION

Les superplastifiants commerciaux sont des mélanges polydisperses de polymères dont la composition chimique et la structure peuvent varier avec la masse molaire. La caractérisation chimique et physico-chimique de tels mélanges représente donc un défi de taille. Néanmoins, pour comprendre le mode d'action des superplastifiants et pour relier leurs propriétés fonctionnelles à leurs propriétés moléculaires, une caractérisation physico-chimique poussée est essentielle.

Dans ce travail, nous avons montré par chromatographie, ultrafiltration, osmométrie et diffusion de la lumière, que les PNS et PMS commerciaux sont des mélanges très polydisperses contenant à la fois des monomères, des oligomères et des polymères dont la masse dépasse 300 kD.

Par analyses chimiques élémentaires, titrages acido-basiques et titrages de charge, nous avons montré que la composition chimique des PNS et des PMS change avec la masse molaire. Les produits de masse molaire élevée étant moins sulfonés (moins chargés) que ceux de faible masse.

Par des méthodes telles la spectroscopie U.V. et la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone, nous avons montré que la structure des polymères évolue en fonction de la masse molaire. Dans le cas des PMS, l'importance relative des liens méthylènebisamides et diméthylène éthers ainsi que des groupements méthylols varie selon la masse molaire, alors que pour le PNS, certaines observations indiquent que le degré de branchement augmente avec celle-ci.

Dans l'ensemble, les résultats de notre étude représentent des progrès significatifs, à la fois dans

les protocoles d'analyse et de caractérisation physico-chimique des superplastifiants, et dans la mesure des propriétés moléculaires de ces polymères en fonction de leur taille. Les données obtenues nous permettent de mieux comprendre les propriétés fonctionnelles et la performance de superplastifiants commerciaux qui, comme nous l'avons démontré, sont constitués de mélanges hautement polydisperses. Les résultats de cette étude contribueront donc à l'optimisation de la composition de ces produits et de leur application comme dispersants et fluidifiants des bétons.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. MITSUI, T. YONEZAWA, M. KINOSHITA et T. SHIMONO. Dans Fourth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Édité par V.M. Malhotra. American Concrete Institute, Détroit, 1994. pp. 27-45.
2. M. KINOSHITA, T. SUZUKI, T. YONEZAWA et K. MITSUI. Dans Fourth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Édité par V.M. Malhotra. American Concrete Institute, Détroit, 1994. pp. 281-289.
3. M. COLLEPARDI, L. COPPOLA et T. CERULLI. Dans Fourth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Supplementary Papers. Édité par V.M. Malhotra. American Concrete Institute, Détroit, 1994. pp. 1-18.
4. C. LEGRAND et E. WIRQVIN. Dans 9th International Congress on the Chemistry of Cement. Détroit. Vol.5. American Concrete Institute, Détroit, 1992. pp. 95-101.
5. P.C. AİTCIN, C. JOLICOEUR et J. G. MACGREGOR. Concr. Int. 16, 5, 4552 (1994).
6. M. COLLEPARDI. Dans Concrete Admixtures Handbook, 1^{ère} édition. Édité par V.S. Ramachandran. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1984. Chap. 3.
7. P.J. ANDERSEN, D. M. ROY et J. M. GAIDIS. Cem. Concr. Res. 18, 980 (1988).
8. C. JOLICOEUR, P. C. NKINAMUBANZI, M. A. SIMARD et M. PIOTTE. Dans Fourth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical

Admixtures in Concrete. Édité par V.M. Malhotra. American Concrete Institute, Détroit, 1994. pp. 63-88.

9. D.H. NAPPER. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. Academic Press, Londres, 1983. pp. 13-15.
10. P. C. NKINAMUBANZI. Thèse de doctorat. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 1993.
11. A. FOISSY, A. EL ATTAR et J. M. LAMARCHE. J. Colloid Interface Sci. 96, 275 (1983).
12. A. PIERRE, C. CARQUILLE, J. M. LAMARCHE, A. FOISSY et R. MERCIER. Cem. Concr. Res. 18, 18 (1988).
13. A. PIERRE, J. M. LAMARCHE, R. MERCIER et A. FOISSY. Adsorp. Sci. Tech. 6, 219 (1989).
14. M. COLLEPARDI, M. CORRODI et M. VALENTE. Dans Developments in the Use of Superplasticizers. SP-69. American Concrete Institute, Détroit, 1981. pp. 485-498.
15. M. MOUKWA, D. YOUN et M. HASSALANI. Cem. Concr. Res. 23, 122 (1993).
16. M. PIOTTE. Thèse de doctorat. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 1993.
17. M. DUPUIS. Dans Les Superplastifiants. Centre Interuniversitaire sur le Béton, Sherbrooke, 1990. pp. 13-17.
18. T.G. MILLER. J. Chromatogr. 347, 249 (1985).

19. K. HATTORI et Y. TANINO. *Kogyo Kagaku Zasshi*. 66, 55 (1963).
20. J.F. WALKER. *Formaldehyde*. 3^e édition. Reinhold Pub. Corp., New York. 1964. Chap. 12.
21. A. ARDUINI, A. BRILLI, F. PAVAN, A. POCHINI, R. UNGARO et C. CORNO. *Tetrahedron*. 46, 3607 (1990).
22. M. PIOTTE, F. BOSSÁNYI, F. PERREAULT et C. JOLICOEUR. *J. Chromatogr. A*. 704, 377 (1995).
23. E. BERGMEISTER, P. G. KIRST et H. WINKLER. U. S. Pat. 3784648 (1974).
24. G. E. SHELDRIK. U. S. Pat. 4444945 (1984).
25. S. PIEK et J. KRAMMER. U. S. Pat. 4707508 (1987).
26. Y. CÔTÉ. Rapport de recherche. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 1992.
27. T. W. G. SOLOMONS. *Organic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York, 1980.
28. M. ABSI-HALABI, S. M. LAHALIH et T. AL-KHALED. *J. Appl. Polym. Sci.* 33, 2975 (1987).
29. D. BRAUN et H. J. RITZERT. Dans *Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*. Vol. 5. Édité par G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo et P. Sigwalt. Pergamon Press, New York, 1989. Chap. 36.
30. A. KOTERA, J. H. ELLIOT, R. S. PORTER, J. F. JOHNSON, K. H. ALTGELT et J. C. MOORE. Dans *Polymer Fractionation*. Édité par M. J. R. Cantow. Academic Press,

New York, 1967. pp. 44-179.

31. C. TANFORD. Physical Chemistry of Macromolecules. John Wiley & Sons, New York, 1961. pp. 485-495.
32. Q. T. NGUYEN et J. NEEL. J. Membrane Sci. 14, 97 (1983).
33. Q. T. NGUYEN et J. NEEL. J. Membrane Sci. 14, 111 (1983).
34. Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. Vol.10: Phenolic Resins to Polyelectrolytes. Édité par H. F. Mark. New York , 1969. pp.817-818.
35. F. G. DONNAN. Z. Electrochem. 17, 575 (1911).
36. F. G. DONNAN et E. A. GUGGENHEIM. Z. Physik. Chem. (Leipzig). 162, 346 (1932).
37. F. G. DONNAN. Z. Physik. Chem. (Leipzig). A168, 369 (1934).
38. G. SCATCHARD. J. Am. Chem. Soc. 68, 2315 (1946).
39. J. PRUD'HOMME et R. E. PRUD'HOMME. Synthèse et Caractérisation des Macromolécules. Les Presses de l'Université de Montréal, Montréal, 1981. pp. 81-84.
40. J. B. STOTHERS. Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York, 1972. pp. 451-458.
41. M. F. TCHIR et A. RUDIN. Water-Soluble Polymers, Beauty with Performance. Édité par J.E. Glass. American Chemical Society, Washington, DC, 1986. Chap.4.
42. C. N. R. RAO. Ultra-violet and Visible Spectroscopy. Butterworths, Londres, 1961. pp.

1-51.

43. Y. ZHAO. Notes de cours. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 1992.
44. N. OTIS. Rapport de recherche. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 1994.
45. W. MOFFITT. J. Chem. Phys. 22, 320 (1954).
46. V. T. YILMAZ, A. KINDNESS et F. P. GLASSER. Cem. Concr. Res. 22, 663 (1992).
47. U.V. Atlas of Organic Compounds. 1^{ère} édition. Verlag Chemie GmbH et Weinheim Butterworth, Londres, 1971. pp. E1-E21.
48. The Aldrich Library of NMR Spectra. 2^e édition. Vol. 2. Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, 1983. p. 821
49. C. JOLICOEUR. Rapport de recherche. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 1995.